



Electromigration : structure de zone frontière, application à la séparation d'espèces en solution et aux transferts interfaciaux

Henry Londiche

► To cite this version:

Henry Londiche. Electromigration : structure de zone frontière, application à la séparation d'espèces en solution et aux transferts interfaciaux. Milieux fluides et réactifs. Université Joseph-Fourier - Grenoble I; Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1982. Français. NNT : . tel-00940289

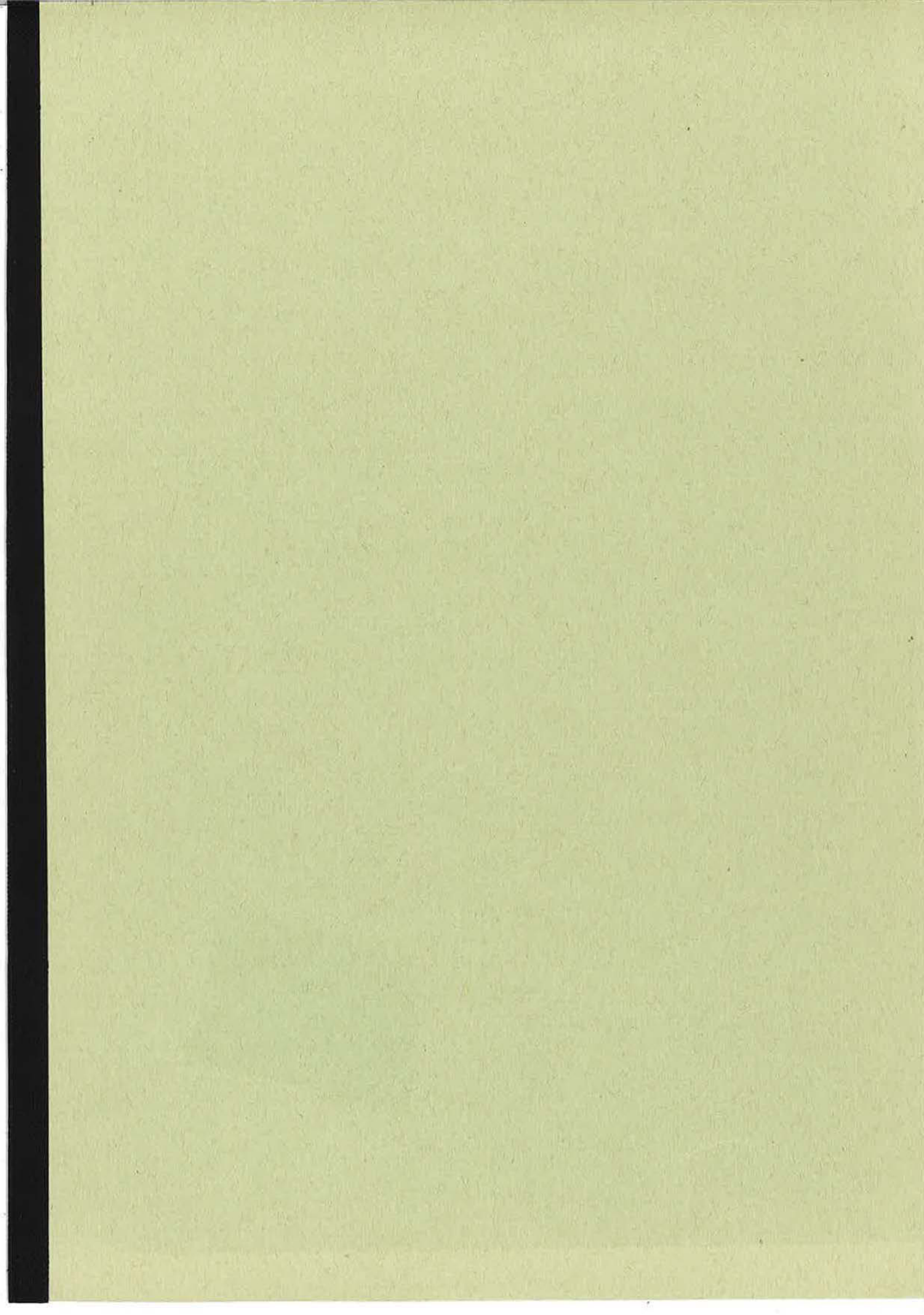
HAL Id: tel-00940289

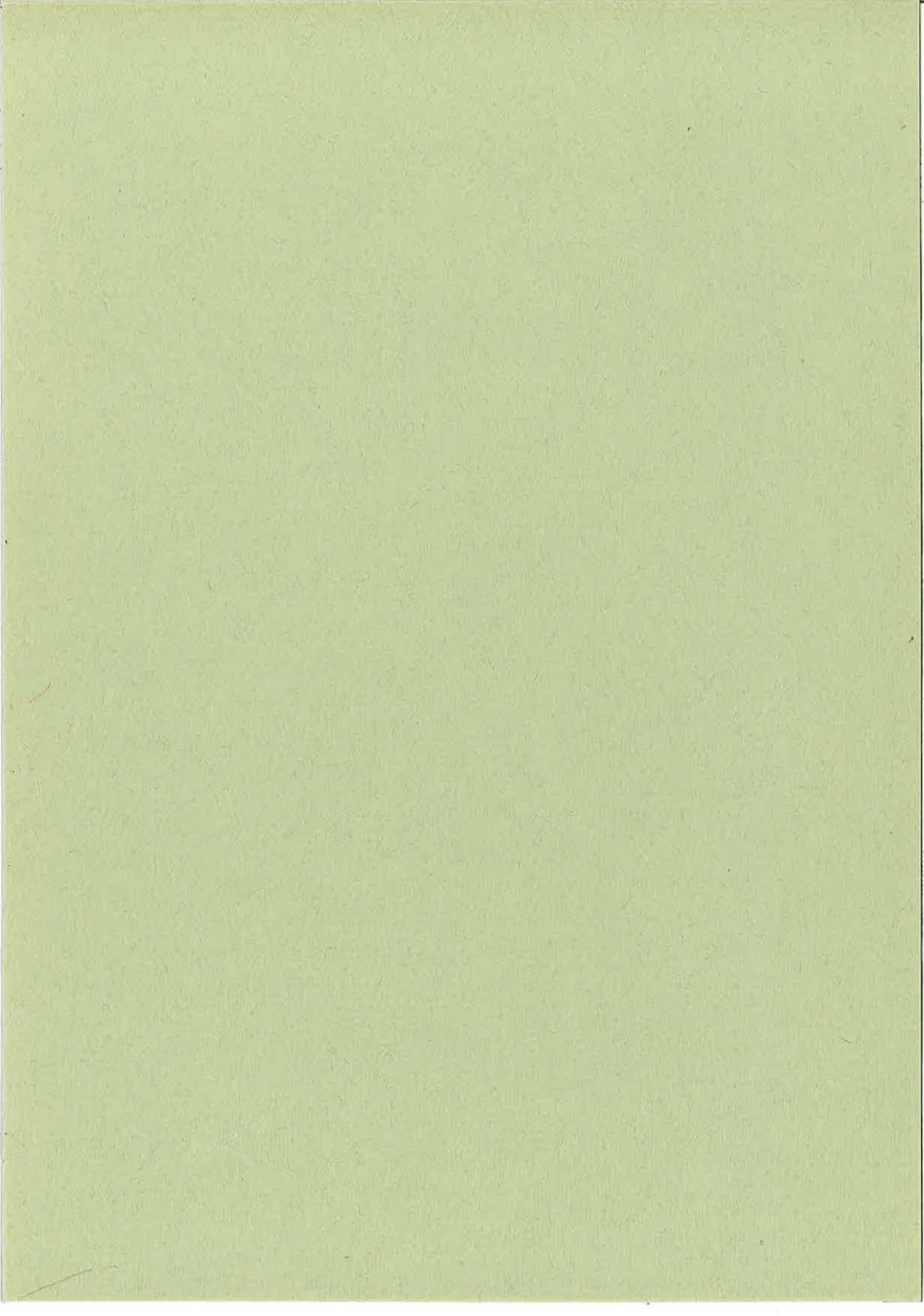
<https://theses.hal.science/tel-00940289>

Submitted on 31 Jan 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





T H E S E
P R E S E N T E E A

L'UNIVERSITE
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

.....

par

Henry LONDICHE
Ingénieur Civil des Mines

* * *

"ELECTROMIGRATION... STRUCTURE DE ZONE FRONTIERE. APPLICATION A LA SEPARATION D'ESPECES
.EN SOLUTION.ET AUX TRANSFERTS. INTERFACIAUX",.....

.....

* * *

Soutenue le 19 Mai 1982

devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur
Messieurs

C. GAVACH	, PRESIDENT
J. BESSON)
M. CHEMLA)
F. LANCELOT) EXAMINATEURS
G. ROBERT)
M. SOUSTELLE)

R É S U M É

Sujet :

*"Electromigration ; structure de zone frontière -
Application à la séparation d'espèces en solution
et aux transferts interfaciaux".*

Le passage d'un courant électrique dans un mélange d'acides dilués provoque la formation spontanée de zones homogènes, séparées par des frontières mobiles dont on précise la structure. Au contact d'une phase organique contenant un des acides, ces phénomènes sont précédés de l'épuration de cette phase en soluté. Le courant électrique facilite les transferts interfaciaux. Il rend possible la dissolution complète d'un sel peu soluble. Un calcul de simulation permet de prévoir ces phénomènes.

R É S U M É

Sujet :

*"Electromigration ; structure de zone frontière -
Application à la séparation d'espèces en solution
et aux transferts interfaciaux".*

L'application d'un champ de forces externes à un milieu liquide contenant un ou plusieurs solutés permet d'agir sur sa composition en modifiant les conditions d'équilibre thermodynamique. En particulier surimposer un champ électrique aux transferts entre phases non miscibles conduit à rendre complètes l'extraction liquide-liquide d'un soluté contenu dans une phase non polaire ou la dissolution d'un sel réputé insoluble.

Le passage d'un courant électrique continu d'intensité constante dans une solution électrolytique diluée, initialement homogène et au repos dans des conditions isothermes, provoque la migration des ions vers l'une et l'autre électrode. Il en résulte des variations locales de concentration qui modifient la composition de la solution. On s'intéresse plus particulièrement aux phénomènes qui apparaissent lorsqu'on applique le courant à une solution aqueuse d'acides (ou de bases) contenue dans un tube en U, éventuellement au contact au niveau de la cathode (ou de l'anode) avec une phase organique, non miscible et non conductrice, mais contenant un électrolyte présent dans l'eau. Par extension on étudie aussi les phénomènes qui accompagnent le passage d'un courant électrique dans un milieu liquide contenant un sel quasiment insoluble.

L'évolution dans le temps du système s'explique à partir des lois générales gouvernant les phénomènes mis en jeu qui sont l'électromigration, la diffusion et les transferts interfaciaux. Ayant défini les conditions initiales, on établit l'expression des flux de matière associés à ces phénomènes, puis, tenant compte des équilibres électrochimiques, on en déduit, par simple bilan, les équations donnant les variations sur les concentrations locales de chaque espèce. La résolution de ce système complexe d'équations aux dérivées partielles est réalisée sur ordinateur à l'aide d'une méthode pas à pas, généralisable à un mélange quelconque de solutés. On obtient ainsi le profil de concentration de chaque espèce, le long de l'axe du tube, à tout instant.

La principale caractéristique est l'apparition spontanée, au voisinage de la cathode, de frontières mobiles et stables, en nombre égal à celui des acides, et qui migrent vers l'anode à des vitesses constantes, différentes, liées aux mobilités électriques des anions en solution. Ces frontières, dont la structure est précisée, séparent des zones successives de composition uniforme dans lesquelles les solutés en présence sont de moins en moins nombreux et de plus en plus concentrés. Les valeurs des surconcentrations sont déterminées par les conditions initiales suivant une relation qui fait intervenir les mobilités des ions en solution. On observe ainsi une séparation partielle des constituants du mélange. Par ailleurs, la zone anodique est le siège d'une accumulation différenciée des divers acides.

Les vérifications expérimentales de ces résultats reposent sur l'enregistrement, au cours du temps, de la différence de potentiel entre points fixes également répartis le long du tube (méthode des sondes) ou sur la mesure in situ de la concentration en une espèce par spectrophotométrie d'absorption.

Dans le cas d'un soluté en présence d'une seconde phase organique, non conductrice, ces phénomènes sont précédés par le transfert dans l'eau de la fraction du soluté contenue dans la phase organique jusqu'à épuisement complète de celle-ci. Le courant électrique a pour effet de faciliter le transfert, en éloignant de l'interface, par électromigration, les espèces transférées. Les vérifications expérimentales sont obtenues par des bilans matière consécutifs à des dosages réalisés dans l'eau ou dans la phase organique.

Ces derniers résultats s'étendent au cas de sels quasiment insolubles que l'on peut ainsi dissoudre et séparer des autres constituants d'un mélange solide.

Le bon accord des résultats expérimentaux et des prévisions théoriques confirme les hypothèses avancées concernant les mécanismes et permet d'envisager, grâce au puissant moyen de prévision théorique que constitue la simulation sur ordinateur, l'extension de l'étude à des cas beaucoup plus complexes.

En conclusion l'application d'un champ électrique à une solution électrolytique diluée permet d'effectuer des séparations entre les divers constituants d'un mélange de solutés. De plus le courant électrique facilite les échanges interfaciaux entre phases non miscibles ce qui permet d'envisager de nombreuses applications concernant, par exemple, la purification de solvants.

S O M M A I R E

PREAMBULE	1
INTRODUCTION	3
<ul style="list-style-type: none"> - Généralités sur l'application d'un courant électrique à une solution électrolytique diluée. 	
PREMIERE PARTIE : ETUDE THEORIQUE	
<ul style="list-style-type: none"> - Chap. I : les conditions expérimentales et la modélisation des phénomènes 	19
<ul style="list-style-type: none"> - Chap. II: la résolution numérique du système d'équations 	29
<ul style="list-style-type: none"> - Chap. III: la description analytique des phénomènes 	49
DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE	
<ul style="list-style-type: none"> - Chap. 1 : principe des mesures 	83
<ul style="list-style-type: none"> - Chap. II : formation spontanée et structure des surfaces frontières 	93
<ul style="list-style-type: none"> - Chap. III : application d'un courant électrique à un mélange d'acides 	103
<ul style="list-style-type: none"> - Chap. IV : modification des transferts entre phases par application d'un courant électrique 	115
CONCLUSION	
<ul style="list-style-type: none"> - Résultats acquis et possibilités d'extension 	137
ANNEXES	
<ul style="list-style-type: none"> 1 - Compatibilité de l'hypothèse d'électroneutralité locale et de l'équation de Poisson 	141
<ul style="list-style-type: none"> 2 - Calcul de l'équation de la zone frontière dans le cas d'un monoacide fort 	146
<ul style="list-style-type: none"> 3 - Calcul de l'équation de la zone frontière dans le cas d'un monoacide faible 	148
<ul style="list-style-type: none"> 4 - Mélange de trois acides : calcul des surconcentrations 	151
<ul style="list-style-type: none"> 5 - Mélange de trois acides : ordre de classement 	154
<ul style="list-style-type: none"> 6 - Etude de la distribution thermique dans le tube 	157
<ul style="list-style-type: none"> 7 - Dosage de l'acide benzoïque dans le benzène 	163
<ul style="list-style-type: none"> 8 - Détermination de l'équilibre de partage des acides picrique et benzoïque entre l'eau et le benzène 	168
<ul style="list-style-type: none"> 9 - Ordinogrammes et listing de programmes de calcul sur ordinateur 	172
BIBLIOGRAPHIE	179

P R É A M B U L E

L'objet de notre étude est le comportement d'une solution électrolytique diluée, initialement homogène, à laquelle on applique un champ de forces externes de manière à faire varier sa composition au moyen de paramètres aisément maîtrisables. Dans ce cadre nous avons choisi, comme champ de forces, le champ des forces électriques et nous avons soumis la solution au passage d'un courant électrique continu d'intensité constante. Sous l'effet du champ électrique, les ions migrent vers l'anode ou la cathode selon leur charge. C'est le phénomène d'électromigration bien connu. A cet effet vient s'ajouter l'action de la diffusion car les déplacements induisent des variations de composition. En présence de deux phases non miscibles liquide-liquide ou liquide solide, le courant modifie constamment les conditions de l'équilibre interfacial et cela conduit à des transferts forcés de matière. Dans le cas de deux liquides contenant un même soluté on réalise ainsi l'épuration en soluté d'une des phases et dans le cas solide liquide on arrive à séparer les constituants d'un sel insoluble.

A partir des mécanismes fondamentaux nous avons voulu expliquer l'évolution dans le temps du système étudié, en particulier la *formation spontanée*, au voisinage d'une électrode, de frontières mobiles et stables qui séparent des zones de compositions différentes. Cette formation est immédiate si la solution est isolée, mais ce n'est plus le cas si la solution est en contact, au voisinage de l'électrode, avec une phase organique non miscible et non conductrice contenant le même soluté. Dans ces conditions, il y a d'abord transfert du soluté à l'interface jusqu'à épuration de la phase non polaire puis la frontière correspondante se forme dans l'eau et migre en direction de l'autre électrode. Un mécanisme analogue conduit à la dissolution d'un sel insoluble si la seconde phase est un solide renfermant ce sel. Pour étudier ces phénomènes, nous avons mis au point un modèle théorique qui permet de préciser, en plus des états stationnaires, les diverses étapes transitoires, et nous l'avons testé au moyen de vérifications expérimentales.

Le plan adopté est le suivant :

- Introduction : généralités sur l'application d'un courant électrique à une solution électrolytique diluée.
- Première partie : étude théorique.
 - . Chapitre 1 : les équations générales
 - . Chapitre 2 : la résolution numérique du système d'équations
 - . Chapitre 3 : la description analytique des phénomènes.
- Deuxième partie : étude expérimentale
 - . Chapitre 1 : principe des mesures
 - . Chapitre 2 : structure des surfaces frontières
 - . Chapitre 3 : application d'un courant électrique à un mélange d'acides
 - . Chapitre 4 : modification des transferts entre phases par application d'un courant électrique.
- Conclusion.

Une étude bibliographique concernant divers aspects de l'application d'un champ électrique en vue de séparer des espèces chargées a été rassemblée dans les généralités. Parmi les très nombreux travaux fort intéressants couvrant ce domaine nous n'avons cependant évoqué que ceux qui peuvent présenter des analogies concernant les phénomènes, l'appareillage ou les techniques employées. Des omissions injustifiées sont néanmoins tout à fait possibles et nous prions, dans ce cas, le lecteur de bien vouloir nous en excuser.

INTRODUCTION

GÉNÉRALITÉS SUR L'APPLICATION D'UN COURANT ÉLECTRIQUE A UNE SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE DILUÉE

Dans ce chapitre d'introduction, nous situons notre étude par rapport à l'ensemble des travaux qui concernent l'application d'un courant électrique à une solution électrolytique diluée. Après avoir fait un bref rappel des principales études qui traitent de l'électromigration en phase liquide homogène, nous donnons un aperçu sur diverses méthodes qui font appel à un champ électrique pour traiter une solution électrolytique et nous évoquons les approches théoriques ou expérimentales qui en ont été faites.

Nous serons amenés à parler à la fois d'électromigration et d'électrophorèse. Ce dernier terme, dont l'usage s'est beaucoup développé, fait l'objet de nombreuses controverses et s'emploie souvent avec des sens différents selon les auteurs. Il nous semble nécessaire de faire ici la mise au point suivante :

On appelle électromigration le déplacement d'un ion ou d'une particule chargée sous l'action d'un champ électrique. Le terme électrophorèse a été introduit à l'origine pour désigner la migration de particules colloïdales, chargées, sous l'effet d'un champ électrique. Dans ce cas les notions de potentiel de surface et de double couche deviennent fondamentales. C'est pourquoi il nous semble préférable de réserver le terme d'électrophorèse à des particules ou des macromolécules dont la taille dépasse la centaine ou le millier d'angström. L'emploi des techniques électrophorétiques s'est largement répandu dans le domaine de la biochimie et a permis la séparation de substances allant des acides aminés, etc... jusqu'aux simples ions. Les usages de ces techniques, en vue d'effectuer des séparations ont utilisé le vocable commun d'électrophorèse. En dehors des applications à caractère biologique nous pensons qu'il y a là un abus et nous emploierons le terme d'électromigration dans le cas d'ions de faible taille se déplaçant dans un champ électrique.

1. PRÉSENTATION DE L'ÉLECTROMIGRATION EN PHASE LIQUIDE HOMOGÈNE

L'application d'un courant électrique à une phase liquide homogène diluée s'apparente à une méthode classique souvent dénommée électrophorèse frontale ou méthode de la frontière mobile et mise au point par TISELIUS vers 1930 (29). Elle s'en distingue cependant car elle ne nécessite pas la constitution préalable de frontières, celles-ci se formant spontanément en début d'expérience au voisinage d'une électrode avant de migrer dans la solution.

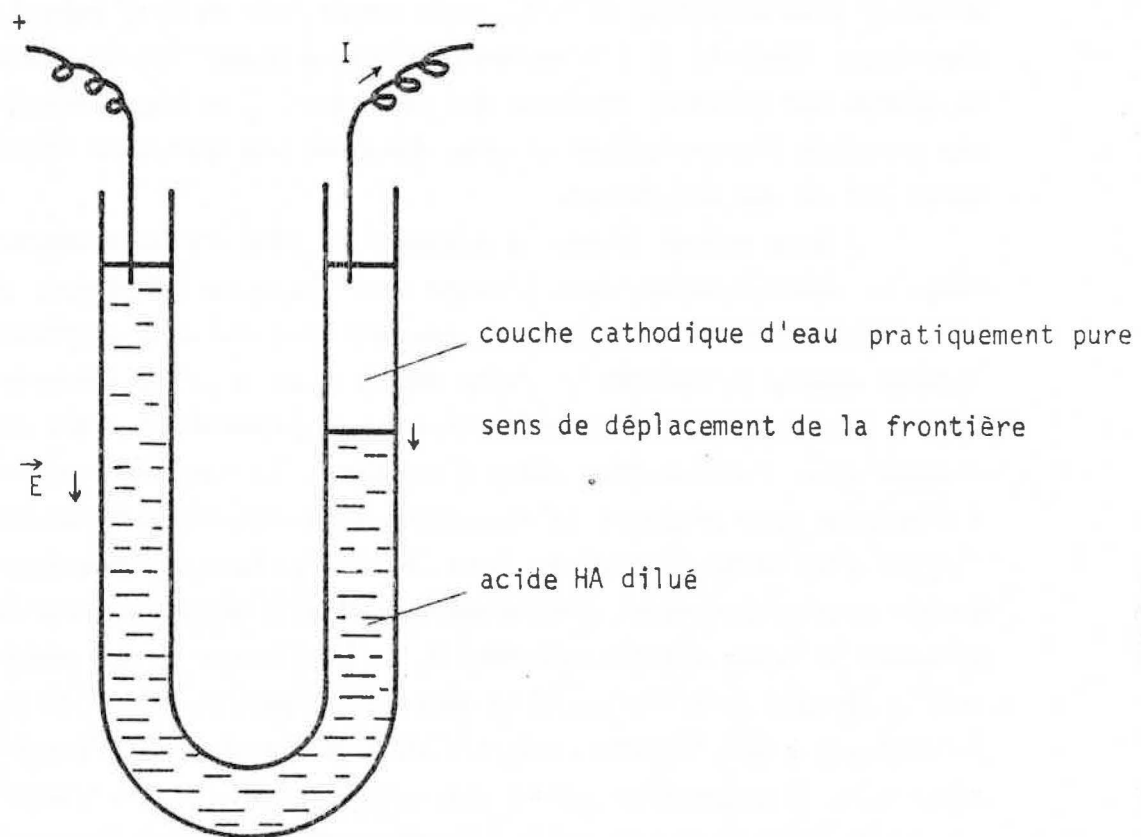


Figure 1

Déplacement d'un acide HA dans un tube en U par application d'un courant électrique d'intensité constante.

Les premiers travaux directement rattachés à l'application d'un courant électrique à une phase homogène sont ceux de JOLIBOIS (1,2,3). Dans une communication intitulée *"sur le transport des acides forts et des bases fortes lors de l'électrolyse en solution aqueuse"* (1) il décrit l'électromigration d'un acide fort et note la formation spontanée d'une couche d'eau cathodique d'épaisseur croissante (Fig.1). Par la suite, il précise (2) la méthode expérimentale connue depuis sous le nom de méthode des sondes et l'applique à la mesure des vitesses de déplacement des frontières entre zones de composition différente. Ces travaux, repris dans un article de synthèse (3), ont été développés par CLERIN (4) qui a appliqué cette méthode, en l'améliorant, à la mesure des mobilités électriques des ions. C'est à GILBERT que revient le mérite d'avoir perfectionné cette méthode de mesure (5) et d'avoir donné, dans le cas des électrolytes forts, une interprétation satisfaisante, en termes de mobilités, des phénomènes observés. Enfin, l'étude de ce type de phénomènes a été étendue aux électrolytes faibles par LANCELOT (6) qui a également introduit une méthode d'approche théorique permettant de simuler les phénomènes par calcul sur ordinateur. Dans notre étude de nouvelles vérifications expérimentales confirment la théorie élaborée et précisent les mécanismes de ces phénomènes. Par ailleurs, nous modifions, par application d'un courant électrique, les transferts à l'interface dans le cas d'un système diphasé comprenant deux phases liquides non miscibles (Fig.2) ou une phase solide au contact d'une phase liquide (Fig.2bis).

Pour replacer nos travaux dans un contexte plus général il convient aussi de les situer par rapport à l'ensemble des études concernant l'application d'un champ électrique à une solution électrolytique.

2. APERCU SUR LES DIVERS TYPES D'ELECTROMIGRATION EN PHASE LIQUIDE

L'électromigration est essentiellement liée au mouvement de particules chargées ou d'ions dans un champ électrique. C'est à LODGE (7) que l'on doit la première étude de ce phénomène en 1886. Pour mesurer la mobilité des ions, il eut l'idée de suivre leur mouvement à l'aide d'indicateurs chimiques. Il visualisa ainsi la progression dans un tube de gélatine conductrice des ions chlorure et baryum grâce aux précipités qu'ils donnent avec des traces de sulfate d'argent. WHETHAM (8) réussit à obtenir une surface de séparation nette entre deux électrolytes dont l'un a un ion coloré servant d'indicateur et en observa le mouvement. Puis MASSON (9) détermina la vitesse de déplacement dans un gel conducteur d'une surface de séparation entre un ion coloré et un ion incolore. STEELE (10) puis DENISON et STEELE (11) réussirent à supprimer tout gel conducteur et à suivre le déplacement de la surface de séparation de deux électrolytes incolores au moyen des différences d'indice de réfraction

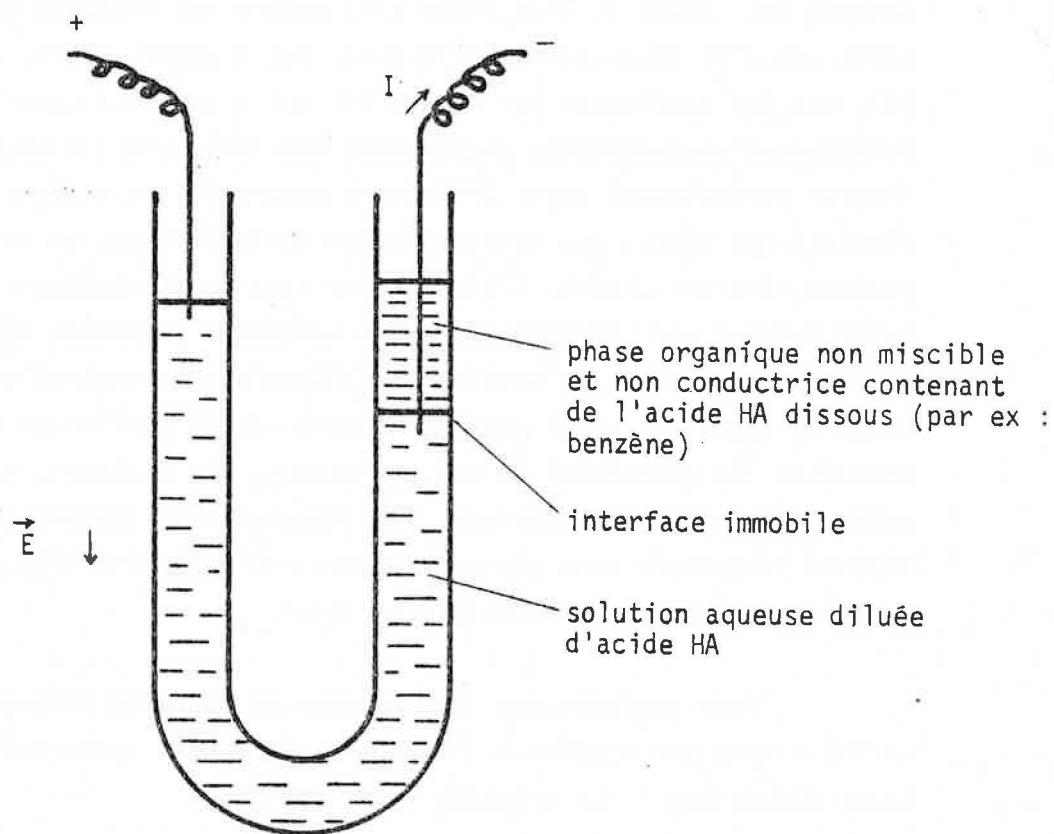


Figure 2

Application d'un champ électrique à un
système diphasé (cas de deux phases liquides)

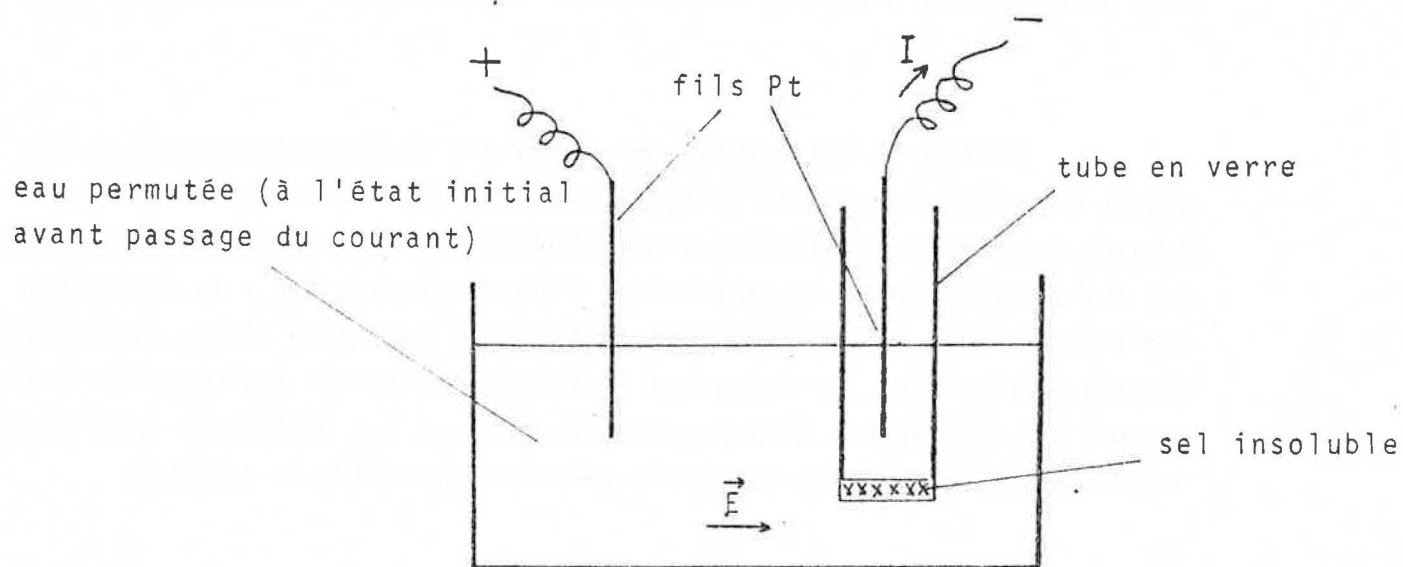


Fig.2bis : Application d'un courant électrique à la dissolution d'un sel insoluble.

des deux solutions. Ils ont pu ainsi déterminer les nombres de transport et les vitesses absolues de plusieurs ions avec précision. KENDALL (12,13) utilisa la différence de mobilité des ions pour séparer des mélanges de sels. Enfin, sur le plan théorique, la première approche est due à KOHLRAUSCH (14) qui énonça, entre autre, les conditions de stabilité des frontières, introduisant la "fonction de régulation" qui relie, à l'équilibre, les concentrations en solutés de part et d'autre d'une surface de séparation. On trouvera un historique plus détaillé dans l'ouvrage de GLASSTONE "Electrochimie des solutions" (15).

Partant de cet acquis, les recherches se sont développées et ont permis de mettre à profit la différence de mobilité électrique des ions pour séparer les divers constituants d'une solution. De nos jours, diverses techniques ont été mises au point, en particulier l'électrophorèse qui a de nombreuses applications dans des domaines très variés (71). Conçue au début, comme moyen d'analyse uniquement, la séparation électrophorétique est également utilisée aujourd'hui pour isoler certains produits. Suivant les conditions expérimentales initiales adoptées, cette séparation peut être partielle ou complète.

L'importance prise par cette technique a conduit les chercheurs à proposer un classement des diverses méthodes électrophorétiques. Un article de HINCKLEY (17) et une discussion animée par RODBARD (18) ont permis d'établir une classification et une terminologie acceptées par tous, et qui reprend, en fait, les distinctions faites par LONGSWORTH (19) puis par d'autres (20, 21, 22, 24, 25). Récemment enfin, dans un article complet et détaillé, VACIK (91) établit une classification claire et méthodique des différents procédés électrophorétiques.

Nous distinguerons donc, avec eux, quatre techniques d'électrophorèse :

- l'électrophorèse frontale (moving boundary electrophoresis - free electrophoresis)
- l'électrophorèse de zone (zone electrophoresis)
- l'isotachophorèse (isotachophoresis - displacement electrophoresis - steady state stacking)
- l'électrofocalisation (isoelectric focusing - pH gradient electrophoresis - isoelectric line spectra)

Enfin un dernier type, hybride entre l'électrophorèse de zone et l'isotachophorèse est couramment nommé "disc electrophoresis" (multiphasic zone electrophoresis - zone electrophoresis in multiphasic buffer systems).

Ces différentes techniques ont fait l'objet de nombreuses publications concernant les dispositifs et les résultats expérimentaux. On pourra, à ce propos, se référer à des ouvrages généraux comme ceux de BIER (26), MOODY et THOMAS (27), ou de AUDUBERT (28).

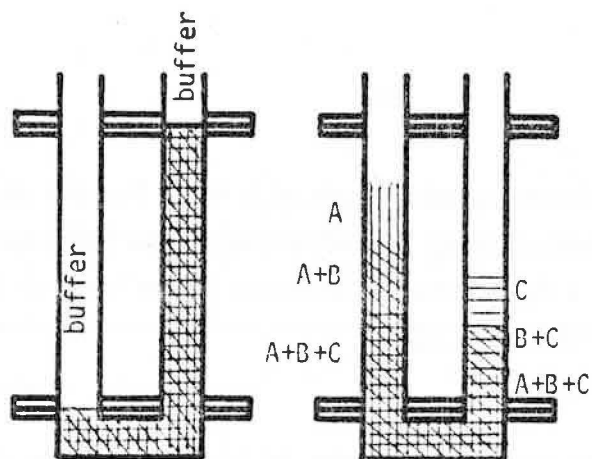
Pour avoir un aperçu récent et bien documenté de l'état de ces différentes techniques, on pourra consulter avec profit les volumes 6 et 18 du "Journal of Chromatography Library" (92, 93).

Parallèlement à ces études, d'autres applications des champs électriques au traitement et à la séparation d'espèces en solution se sont développées. En l'absence de milieu tamponné ou de frontières créées artificiellement, les techniques employées reposent pour la plupart sur l'emploi de membranes dont le but principal est de créer des interfaces formant des frontières imperméables aux ions d'un signe déterminé. C'est le cas de l'électrodialyse par exemple.

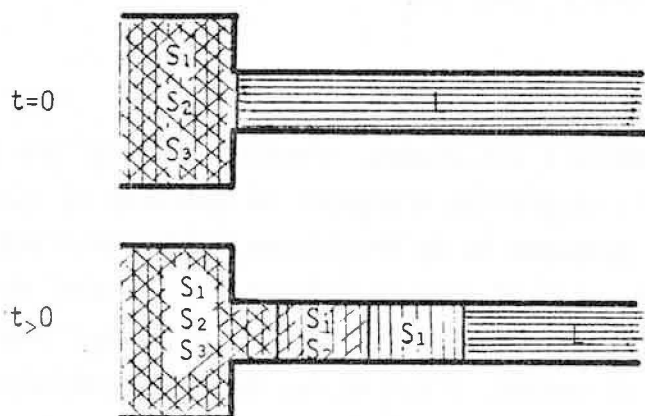
Nous allons donner maintenant quelques éléments concernant les techniques qui ne font pas appel à des membranes, afin de montrer en quoi elles s'apparentent et se différencient de notre étude.

2.1. LES DIFFERENTES METHODES D'ELECTROPHORESE

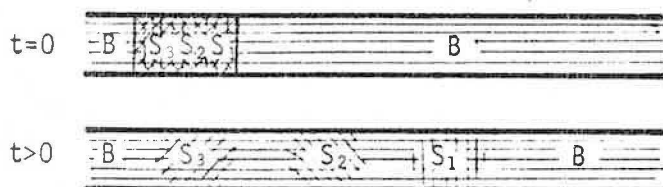
2.1.1. Mise au point par TISELIUS (29) l'électrophorèse frontale nécessite un appareillage bien étudié (30) qui permet de mettre en contact deux zones de composition différente en créant une surface de discontinuité (Fig. 3). Initialement, tous les composants à séparer sont rassemblés, dans un tube en U vertical, dans une même zone précédée et suivie de solution tampon. Après passage du courant et migration des ions, on obtient dans chaque branche du tube n zones adjacentes la $i^{\text{ème}}$ comprenant i composants. On n'atteint donc pas la séparation complète. De plus, la stabilité des zones n'est possible que si chacune d'elle est plus légère que celle qu'elle surmonte. Pour obtenir ce résultat, on crée souvent des gradients artificiels de densité (19). Cette technique a également été utilisée pour l'étude de suspensions concentrées (36). Appelée parfois méthode de la frontière mobile, l'électrophorèse frontale diffère cependant de la méthode du même nom qui a donné naissance à l'électrophorèse de



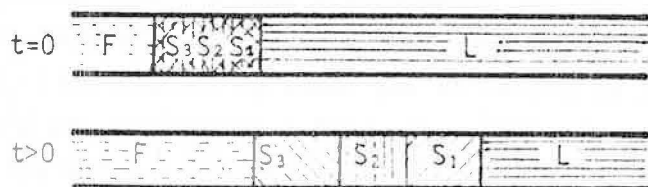
Appareillage utilisé
par TISELIUS pour
l'électrophorèse de
type frontal.



Electrophorèse
frontale
L électrolyte prédécesseur



Electrophorèse
de zone
B électrolyte support



Isotachoporèse
L électrolyte prédécesseur
F électrolyte suiveur

Figure 3 :

Les divers types d'électrophorèse

S_1 , S_2 , S_3 composants du mélange à séparer

zone que nous décrivons au paragraphe suivant. L'électrophorèse frontale a été aussi appliquée dans des tubes de petits diamètres par EVERAERTS et BECKERS (104).

2.1.2. C'est vers les années trente que MAC INNES et LONGSWORTH (16) ont mis au point, tant sur le plan théorique que du point de vue expérimental, leur méthode de la frontière mobile destinée à mesurer les nombres de transports. Ils ont précisé les conditions d'obtention de surfaces de séparation stables entre électrolytes différents et proposé plusieurs dispositifs pour former ces frontières ou les observer par une méthode optique. Outre une description et une étude critique détaillées de leur appareillage, ils ont étudié de façon théorique le comportement des frontières et leur structure dans un certain nombre de cas. C'est à partir de ces travaux que s'est développée l'électrophorèse de zone (23, 24, 25, 31, 32, 33). Cette technique est souvent mise en oeuvre sur des supports non liquides : papier, gel, agar, polyacrilamide, etc... Ceux-ci ont pour effet de limiter les mouvements de convection qui tendent à élargir et à remélanger les zones obtenues. L'utilisation d'un tube horizontal à rotation axiale améliore aussi nettement la stabilité de ces zones (23, 31). Ici le mélange à séparer (Fig. 3) est introduit au milieu d'une colonne d'électrolyte support. Après migration sous l'action du champ électrique, chaque espèce se trouve dans une zone propre, isolée au milieu d'électrolyte support. Plus récemment, VIRTANEN (25) a proposé une étude détaillée concernant notamment la forme des pics de chaque zone. Enfin l'électrophorèse de zone a aussi été réalisée dans des tubes capillaires (35). Une approche théorique et expérimentale récente de MIKKERS permet d'en discuter les possibilités et leurs limites (102).

2.1.3. L'isotachophorèse (22, 24, 34, 37, 38, 39, 40, 41, 56) a été décrite et ainsi dénommée par HAGLUND (21). Une première étude complète de ce procédé a été publiée par MARTIN et EVERAERTS (20) : cette méthode permet une séparation fine (Fig. 3) mais nécessite l'introduction du mélange à fractionner entre deux électrolytes (électrolytes précédent ("leading") et suivant ("terminating")) convenablement choisis. La séparation peut être améliorée par l'adjonction au mélange d'ions espaceurs ("spacer ion"). Ces ions, comme ceux des deux électrolytes extrêmes, doivent satisfaire à certaines conditions concernant leur mobilité électrique et leur concentration comme c'est aussi le cas dans l'électrophorèse de zone. Finalement, les ions se classent par ordre de mobilité décroissante mais il n'y a pas, dans ce cas, d'élargissement par diffusion des zones, une fois les espèces complètement séparées, tous les ions migrant alors à la même vitesse. Un contre-courant hydrodynamique (24, 42, 43, 106, 109) a également été surimposé. De plus, des milieux non aqueux ont été envisagés (44, 115).

L'isotachophorèse s'est beaucoup développée au cours des dernières années sous l'impulsion principalement des équipes de EVERAERTS (Eindhoven University of Technology) et VACIK (Charles University, Prague). L'étude détaillée des mécanismes, la mise au point de capteurs très performants et d'un appareillage bien adapté sont allés de pair avec un développement des modèles mathématiques concernant ces phénomènes. On pourra, à ce sujet, consulter des ouvrages de synthèse (92, 93, 97) ou des articles plus spécifiques (94, 95, 96, 98). On notera, en particulier, que l'introduction d'un mélange à séparer, entre les deux électrolytes "suiveur" et "prédécesseur", peut conduire, suivant les conditions expérimentales, aux différents types de migration déjà cités ("isotachophoresis" mais aussi "moving boundary", "zone" et "disc"-electrophoresis") (92, 101, 108). Par conséquent l'appareillage correspondant (commercialisé en partie par LKB (Suède) et Shimadzu (Japon)) permet de couvrir un large éventail des méthodes de séparation par électrophorèse. Des mises au point récentes ("coupled column system") (102) permettent également d'étendre encore le champ d'application de ces méthodes.

L'isotachophorèse s'applique principalement dans un but analytique pour lequel elle remplace avantageusement, dans certains cas, les techniques chromatographiques classiques. Orientée surtout vers le domaine de la biochimie, elle peut néanmoins conduire à des applications dans d'autres secteurs industriels (110,111), et être adaptée à des fins préparatives (99, 112).

Il convient toutefois de préciser que les techniques d'isotachophorèse et l'appareillage développé par les équipes déjà citées se distinguent nettement de notre étude. En général ces techniques utilisent des tubes de faible diamètre interne (0,2 à 1 mm), pour lesquels les problèmes délicats liés à l'électroosmose, à la précision des capteurs, à la tension élevée nécessaire et aux dispositifs spécifiques d'introduction du mélange ont été longuement étudiés et bien résolus (92, 93). Enfin les densités de courant appliquées (plusieurs dizaines ou centaines de mA par cm²) ont pour effet de réduire les temps d'analyse tout en rendant très abruptes les frontières de séparation observées. Il en résulte bien entendu un effet thermique très supérieur à celui que nous observons en travaillant avec des densités plus faibles (quelques centaines de μ A par cm²) qui conduisent à des frontières beaucoup plus larges dont la structure nous intéresse à divers titres.

2.1.4. L'électrofocalisation est une technique qui nécessite la formation d'un gradient de pH. Chaque espèce à séparer migre le long du tube d'électrophorèse pour s'arrêter lorsqu'elle a atteint son point isoélectrique où elle se concentre. Dans ce cas, la séparation est donc complète dans la mesure où les points isoélectriques des diverses espèces sont assez différents. Plusieurs auteurs (23, 45, 46) ont traité de cette technique ; SVENSSON (45) et RILBE (47) en ont fait une étude détaillée. Enfin un champ magnétique surimposé (KOLIN (48)) provoque des déviations des particules chargées proportionnellement à leur mobilité.

2.1.5. La méthode hybride appelée "disc electrophoresis" combine, à la fois, l'électrophorèse de zone et l'isotachophorèse. Faisant appel à un support inerte du type gel, elle a surtout été étudiée par DAVIS et ORNSTEIN (49). Une étude théorique plus approfondie a été proposée par JOVIN (50).

En ce qui concerne les dispositifs expérimentaux et sur un plan plus général, outre les améliorations concernant les cellules d'électrophorèse, leur circuit de refroidissement, l'alimentation en courant et la conception des électrodes, les efforts ont essentiellement porté sur la mise au point de systèmes adaptés et précis de détection des frontières séparant des zones de composition différente.

2.2. LA DETECTION DES ZONES

En dehors de la visualisation directe des frontières (7, 8, 9), celles-ci peuvent être détectées par des mesures de conductivité (25, 51, 95, 100, 107) ou de champ électrique à l'aide d'électrodes appelées aussi sondes de mesure (52, 53, 54). La mesure ponctuelle de température à l'aide de thermocouples (20, 21, 35) est largement répandue, surtout dans le procédé d'isotachophorèse pour lequel néanmoins, elle tend à être remplacée par des mesures plus fines et plus précises : spectroscopie (31, 55, 96, 100, 107), conductivité électrique ou mesure de gradient de potentiel (95, 100, 107), ou bien encore détecteur à haute fréquence (100 - page 215). Enfin, on peut également mettre à profit les variations d'indice de réfraction avec la composition (10, 11, 16) ce qui conduit à des méthodes de mesures interférométriques (19) ou à des procédés spéciaux comme la "schlieren camera" (19, 28, 29). Pour étudier la composition des solutions et leur évolution nous avons fait appel à deux de ces techniques à savoir la mesure de champs électriques et la spectrophotométrie d'absorption.

Ces divers dispositifs ont fait l'objet d'études nombreuses. Leur technologie s'est fortement améliorée (miniaturisation, fiabilité, précision) au cours des dernières années, en ce qui concerne les applications analytiques. On dispose actuellement de capteurs universels ou spécifiques bien adaptés pour les études réalisées dans des tubes de faible diamètre. On trouvera une étude approfondie de ces dispositifs dans les publications de EVERAERTS, VERHEGGEN et VACIK par exemple (93, 100).

2.3. ELECTROMIGRATION ET TRANSFERT ENTRE PHASES

Nous n'avons pas trouvé de travaux relatifs à l'application d'un courant électrique à un système diphasé, si ce n'est quelques notes de laboratoire de JOLIBOIS (90). Par ailleurs aucune des méthodes précédentes n'est associée à un phénomène de transfert à l'interface entre deux phases comme notre montage le permet. Les transferts entre phases d'ailleurs ont fait l'objet de peu d'études en présence de champ électrique. Il convient toutefois de citer les travaux de GAVACH (72, 73, 74) qui s'intéresse aux variations de potentiel dues au passage d'un courant à travers l'interface. Sur un plan général, on pourra consulter l'article de AVEYARD et VINCENT (75) qui passe en revue les différentes approches des propriétés des interfaces ou l'étude de BRENNER et LEAL (57) qui concerne le cas de phases non agitées.

2.4. L'APPROCHE THEORIQUE MATHEMATIQUE

Les diverses méthodes reposent toutes sur des modèles mathématiques qui permettent de décrire les phénomènes globaux, de préciser la structure des zones frontières et d'évaluer l'importance des effets thermiques. L'approche théorique de KOHLRAUSCH (14) a été reprise et complétée par MAC INNES et LONGSWORTH (16) dont l'étude fondamentale est à l'origine de nombreux développements qui concernent :

- l'électrophorèse de zone (25, 102)
- la méthode dite "disc electrophoresis" (50)
- l'isotachophorèse (20, 21, 56, 58, 92, 93, 95, 101, 102)
- l'électrofocalisation (45, 47)
- l'électrophorèse avec courant hydrodynamique (59)
- l'étude des profils de concentration (25, 37, 60, 101)
- la structure fine des frontières (60, 61, 62, 63)
- l'approche par les polynômes de DOLE (19, 64, 65)
- la détermination du profil de température dans le tube expérimental (20, 32, 66, 67, 68, 69, 98, 113)

- la mesure des mobilités et des nombres de transport (16, 70, 103, 114).

Tous ces modèles font appel à des relations qui traduisent les bilans et les flux de matière. Elles conduisent parfois à un système d'équations aux dérivées partielles et les résultats dépendent alors des conditions aux limites spatiales et temporelles. Suivant le cas, on peut distinguer les solutions de type analytique (20, 25, 37, 58, 60, 61, 62, 63) et celles issues de calculs numériques (50, 56, 64, 65, 103, 104, 105, 113). Nous nous sommes particulièrement attachés à la résolution numérique qui, outre le calcul exact des états stationnaires, permet de prévoir les états transitoires. Si les solutions analytiques conduisent souvent à de bons résultats, elles se ramènent, dans certains cas, à des méthodes d'identification imprécises car elles supposent a priori que les phénomènes obéissent à une fonction analytique donnée (62). C'est pourquoi, pour notre part, et en dehors de quelques cas simples, nous nous sommes intéressés à faire varier les conditions aux limites, disposant, grâce à la simulation sur ordinateur, d'un moyen de calcul précis et souple.

En conclusion, outre les transferts interphases et la formation spontanée de zones frontières, nos études se distinguent essentiellement sur les points suivants :

- Dans ce travail nous nous sommes efforcés d'observer et d'expliquer un certain nombre de phénomènes qui apparaissent lorsqu'on applique un courant électrique continu à une phase initialement homogène. La plupart d'entre eux sont adaptables à des méthodes de séparation ou de purification de portée générale et présentent donc un intérêt industriel à plus ou moins long terme. En ce sens notre étude se différencie nettement des préoccupations propres aux familiers de la chimie analytique.

- De plus, nos buts et les moyens mis en oeuvre pour les atteindre sont différents de ceux de l'isotachophorèse. Nos tubes sont de grand diamètre interne (environ 5 mm) et nécessitent un volume de solution appréciable (10 à 20 cm³). En conséquence, nos méthodes se distinguent profondément des techniques analytiques qui emploient fréquemment des volumes de solution bien inférieurs (quelques dizaines ou centaines de µl) et font appel à des tubes de petits diamètres (inférieurs à 1 mm) ou à des capillaires.

- D'autre part les détecteurs que nous utilisons ne répondent pas aux mêmes critères de précision que ceux qui servent en analyse. Leur disposition géométrique ne nécessite pas la même miniaturisation.

- Enfin, les courants appliqués sont très faibles (densité de quelques centaines de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et les temps d'expérience assez longs (plusieurs heures). Ce dernier caractère répond à une autre application possible, à savoir la compréhension et la modélisation des mécanismes spontanés de migration ionique dans le sol tels qu'ils apparaissent dans certains processus de type géologique, sous l'effet de courants électriques naturels ou forcés.

PREMIERE PARTIE

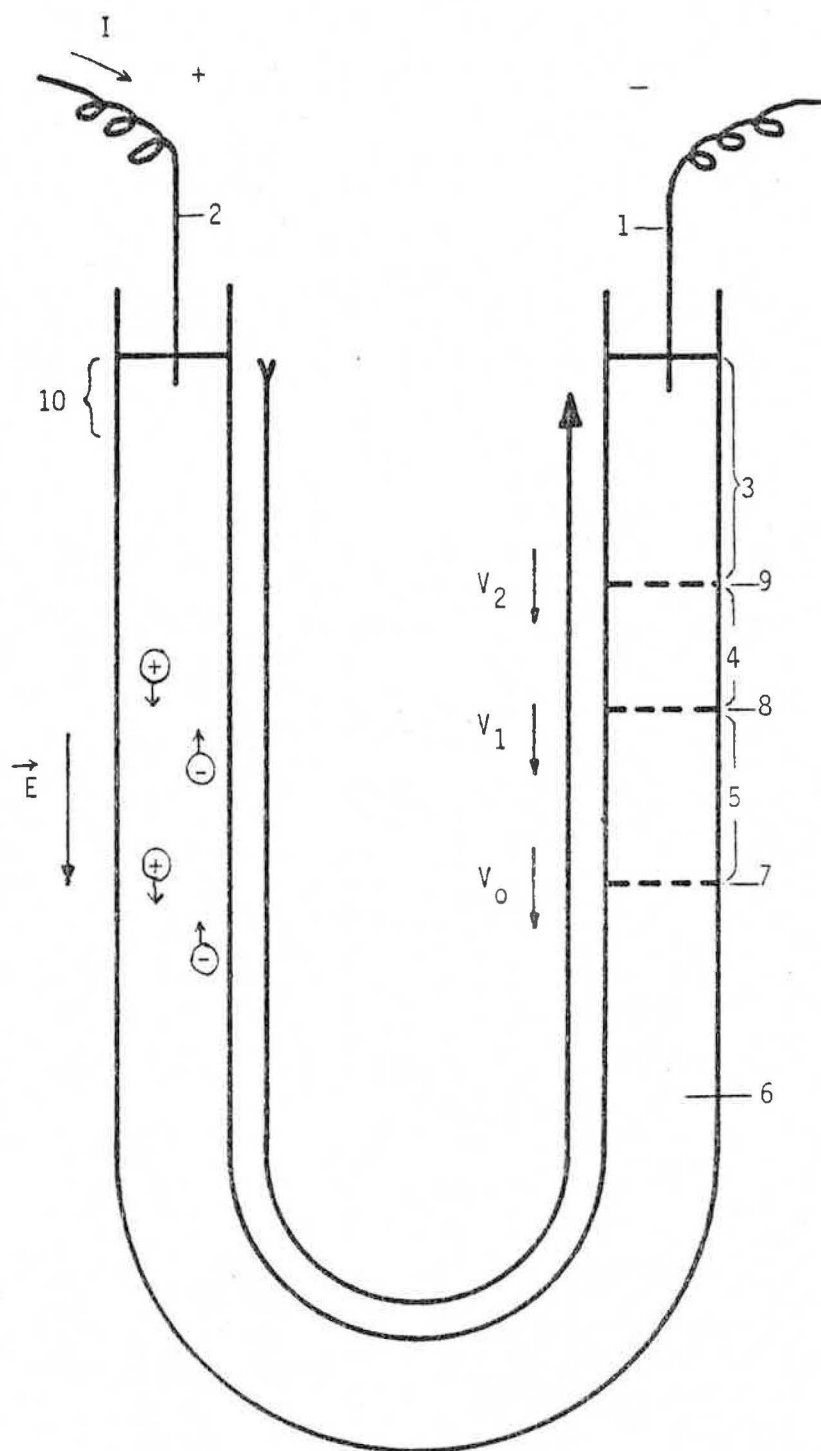


Figure 4.

Séparation spontanée d'un mélange de 3 acides

1 cathode - 2 anode - 3 Zone d'eau pure - 4 zone à un acide - 5 Zone à deux acides - 6 Zone à trois acides - 7,8,9 Frontières de vitesses V_0 , V_1 , V_2 - 10 Zone d'accumulation anodique -

PREMIERE PARTIE

I - LES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET LA MODELISATION DES PHENOMENES

En partant d'un certain nombre de faits expérimentaux, nous essayons dans ce chapitre de modéliser les phénomènes observés. Dans un premier temps, en s'appuyant sur des conditions expérimentales nous déterminons les hypothèses fondamentales de notre modèle, puis nous établissons les équations générales qui décrivent l'évolution du système étudié et nous précisons quelles sont, dans notre cas, d'après les constatations expérimentales, les conditions aux limites dans l'espace et dans le temps.

1.1. POSITION DU PROBLEME ET HYPOTHESES EXPERIMENTALES

Considérons un tube en U de section cylindrique constante (Fig. 4) contenant une solution aqueuse ionique diluée initialement homogène en température et en concentrations, parcouru par un courant électrique continu constant de densité δ . Ox est un axe parallèle à l'axe du tube, dirigé de l'anode vers la cathode. Dans ces conditions, la concentration C_i de toute espèce chimique i est fonction seulement de l'abscisse x et du temps t : $C_i = C_i(x, t)$ et la densité du courant δ est une constante positive.

Les solutés considérés sont des monoacides notés HA, HB, HC etc... complètement ou partiellement dissociés. La solution, par ailleurs, n'est le siège d'aucune réaction chimique susceptible de créer ou de faire disparaître ces espèces. D'autre part, on suppose qu'aux électrodes aucune réaction ne se produit en dehors de l'électrolyse de l'eau. Ainsi, les seules réactions prises en compte correspondent aux équilibres d'association et de dissociation des acides et de l'eau. Ces équilibres sont supposés réalisés à chaque instant,

ce qui revient à admettre que les cinétiques correspondantes sont infiniment rapides par rapport aux autres phénomènes physiques dont la solution est le siège.

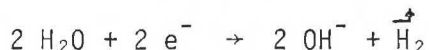
Remarque : En fait les réactions aux électrodes sont souvent complexes et font intervenir des espèces intermédiaires éventuellement absorbées sur la surface de l'électrode. Les modèles permettant de les décrire font appel à l'existence de doubles couches auxquelles sont associés des mécanismes de diffusion, de transfert de charge et d'hydratation des ions.

L'étude détaillée de ces phénomènes nous entraînerait dans des développements complexes qui n'entrent pas dans le cadre de notre problème. On pourra, à ce propos, se référer à des ouvrages particuliers (83 à 89). Pour notre part nous admettrons que l'on peut schématiser les processus et écrire les réactions globales :

- à la cathode :

à l'instant initial nous sommes en milieu acide et on peut admettre la réaction : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

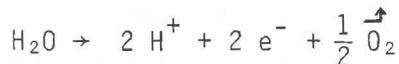
après formation de la colonne d'eau pure on pourra écrire la réaction :



Sous l'action du champ électrique les ions OH^- formés migrent vers l'anode ou se recombinaient avec les ions H^+ qui se dirigent vers la cathode pour redonner de l'eau.

- à l'anode :

Le milieu est toujours acide puisque les ions A^- restent en solution. On peut adopter un schéma réactionnel simplifié du type :



Les ions H^+ ainsi formés se déplacent en direction de la cathode ou compensent électriquement l'arrivée des ions A^- auxquels ils peuvent se recombinaient dans le cas d'un acide faible.

Le tube est maintenu dans des conditions isothermes à $T = 25^\circ\text{C}$ sous la pression atmosphérique. Les densités de courant δ appliquées sont suffisamment faibles pour que la chaleur dégagée par effet Joule n'induisse pas d'échauffement local notable de la solution. Dans ces conditions, il ne se produit pas de courants de convection thermique et le milieu liquide reste au repos.

Nous nous proposons alors d'étudier dans l'espace et dans le temps la répartition des concentrations des diverses espèces $C_i(x,t)$.

1.2. LES EQUATIONS FONDAMENTALES

Avec nos hypothèses la solution comprend des espèces moléculaires non chargées : (molécules d'eau H_2O , d'acides non dissociés HA, HB, etc...) et des ions monovalents (H^+ , OH^- , A^- , B^- , etc...) Afin d'établir un raisonnement plus général, on notera z_i la valence de l'ion d'indice i .

1.2.1. Expression des flux

La solution étant diluée, on suppose les volumes molaires constants et l'action de la pesanteur négligeable. Le fluide étant au repos, il n'y a pas de transport hydrodynamique, ni de courants de convection quelconques. Dans ces conditions, les espèces chimiques en présence se déplacent parallèlement à l'axe du tube et le flux de chacune d'elles s'exprime, dans un référentiel lié au tube, de façon simple en tenant compte de deux phénomènes uniquement : l'électromigration et la diffusion.

Plus précisément l'expression des flux, mesurés suivant l'axe Ox , est de la forme :

$$J_i = u_i C_i E - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1)$$

avec $J_i(x,t)$ flux de l'espèce i à travers le plan d'abscisse x au temps t
 $E(x,t)$ champ électrique dans le plan d'abscisse x au temps t
 D_i coefficient de diffusion de l'espèce i
 u_i mobilité électrique de l'espèce i

Compte tenu de cette formulation E , D_i , C_i sont positifs. La mobilité u_i est positive pour un cation, négative pour un anion et nulle pour une particule non chargée.

Une étude détaillée de la relation (1) sous sa forme la plus générale, ainsi que sa résolution dans quelques cas particuliers a été développée dans l'article de J. NEWMAN "Transport Processes in Electrolytic solutions" (76)

1.2.2. Expression du champ électrique

Dans nos conditions expérimentales, les lignes de courant sont des droites parallèles à l'axe du tube. Le courant électrique est transporté par les diverses espèces chargées, ce qui se traduit par la relation :

$$\delta = \frac{I}{S} = F \sum z_i J_i \quad (2)$$

où : I est l'intensité du courant électrique

S est la section du tube

F est le Faraday

la somme est étendue à tous les anions et tous les cations

Dans le cas d'un mélange de deux acides HA et HB par exemple, cette expression prend la forme :

$$\delta = F(J_H - J_{OH} - J_A - J_B) \quad (2 \text{ bis})$$

Le champ électrique déduit de (1) et (2) a pour valeur :

$$E = \frac{\frac{\delta}{F} + \sum z_i D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}}{\sum z_i u_i C_i} \quad (3)$$

Dans le cas d'un mélange de deux acides, l'expression devient :

$$E = \frac{\frac{\delta}{F} + D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} - D_{OH} \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} - D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} - D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}}{u_H C_H - u_{OH} C_{OH} - u_A C_A - u_B C_B} \quad (3 \text{ bis})$$

1.2.3. Equilibres chimiques

La solution étant diluée on confond activité et concentration. Les lois sur les équilibres chimiques conduisent aux relations bien connues :

$$\begin{array}{l}
 C_H \cdot C_{OH} = K_e \\
 \frac{C_A \cdot C_H}{C_{AH}} = K_A \\
 \frac{C_B \cdot C_H}{C_{BH}} = K_B
 \end{array}
 \quad \text{etc...} \quad (4)$$

K_e , K_A , K_B étant respectivement les constantes d'équilibre correspondant aux dissociations de l'eau et des acides.

Si on note C , C' , C'' , etc... les concentrations globales en acides HA, HB, etc..., α_A , α_B , etc... les degrés de dissociation correspondants, on a les relations :

$$\begin{array}{lll}
 C = C_A + C_{AH} & C' = C_B + C_{BH} & \text{etc...} \\
 \alpha_A = \frac{C_A}{C} & \alpha_B = \frac{C_B}{C'} & \text{etc...}
 \end{array} \quad (5)$$

En pratique, et pour le calcul des degrés α , on distinguera deux cas :

- HA est un acide fort : dans ce cas $\alpha_A = 1$ et $C_A = C$
- HA est un acide faible : dans ce cas α_A s'obtient analytiquement ou par un calcul itératif.

De façon plus générale, dans le cas d'un mélange d'acides et à la condition que ceux-ci ne soient pas trop faibles, le calcul de C_H et des α se fait par une méthode itérative sur C_H qui converge rapidement, la formule d'itération étant :

$$C_H = \frac{K_e}{C_H} + \frac{K_A \cdot C}{K_A + C_H} + \frac{K_B \cdot C'}{K_B + C_H} + \dots \quad (6)$$

Ce calcul suppose admise l'hypothèse d'électroneutralité (voir § 1.2.5)

1.2.4. Bilan matière

La conservation de chaque acide, en l'absence de réaction chimique, s'exprime par un bilan matière sur le groupe d'atomes correspondant. Pour l'acide HA par exemple, on a :

$$[S \cdot dx] \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x \cdot dt = [J_A(x,t) + J_{AH}(x,t) - J_A(x+dx,t) - J_{AH}(x+dx,t)] \cdot S \cdot dt$$

ce qui conduit à l'équation de continuité :

$$\boxed{\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = - \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)_t} \quad \text{avec } J = J_A + J_{AH} \quad (7)$$

Pour N acides, nous aboutissons donc à N équations aux dérivées partielles qui constituent le système à résoudre.

Dans le cas d'un acide fort, l'expression se simplifie du fait que $C_{AH} = 0$ et $J_{AH} = 0$ et on obtient :

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right)_x = - \left(\frac{\partial J_A}{\partial x} \right)_t \quad (7 \text{ bis})$$

1.2.5. Electroneutralité

L'électroneutralité locale de la solution conduit à la relation :

$$\boxed{C_H = C_{OH} + C_A + C_B + \dots} \quad (8)$$

La loi exacte régissant le comportement électrique de la solution, que l'on devrait utiliser, est la loi de POISSON :

$$\Delta V = - \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = + \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{F}{\epsilon} (C_H - C_{OH} - C_A - C_B - \dots) \quad (9)$$

où $V = V(x,t)$ est le potentiel électrique de la solution dans le plan d'abscisse x au temps t

Δ est l'opérateur laplacien

ϵ est la permittivité diélectrique relative du solvant.

Dans ce cas, l'électroneutralité locale (8) conduirait à :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 0 \quad \text{ou} \quad E(x,t) = \text{constante quelque soit } x \text{ à } t \text{ donné.}$$

Ce résultat est en contradiction avec les données expérimentales car il implique que la solution soit à chaque instant homogène : $C_i(x,t) = C_i(t)$, ce qui n'est pas réalisé en dehors de l'instant initial.

Cependant, le comportement des électrolytes est bien représenté par la loi d'électroneutralité qui est beaucoup plus simple que l'équation de Poisson. C'est la raison pour laquelle nous avons adopté cette hypothèse. On trouvera dans l'article de J. NEWMAN déjà cité (76) un calcul illustrant le bien fondé de ce choix, et dans l'annexe (1) une justification à posteriori de la relation (8) pour l'un des cas rencontrés dans notre étude.

1.2.6. Simplifications

Les expressions précédentes sont valables en tout point de la solution à l'exception du voisinage des électrodes. Dans toute zone homogène, de plus, les gradients de concentration sont nuls et les équations se simplifient de la façon suivante :

- bilan matière : l'électroneutralité est parfaitement vérifiée et compatible alors avec l'équation de Poisson d'où $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ et $C = \text{cte}$. Toutes les concentrations sont bien constantes.

$$\text{- champ électrique : } E = \frac{\delta/F}{\sum z_i u_i C_i} = \text{cte} \quad (3 \text{ ter})$$

$$\text{- flux de l'espèce } i : J_i = u_i C_i E = \text{cte} \quad (1 \text{ bis})$$

1.2.7. Généralisation

Les équations précédentes établies pour des mélanges de monoacides se généralisent au cas d'un mélange de bases ou même de sels quelconques. Nous donnons ci-dessous, à titre indicatif, les expressions relatives à une solution d'ions quelconques que nous supposons monovalents pour la clarté des écritures :

p nombre de cations non compris H^+

n nombre d'anions non compris OH^-

q nombre d'espèces existant à l'état de molécules non dissociées
non compris H_2O

$z_i = +1$ pour un cation -1 pour un anion

$u_i > 0$ pour un cation < 0 pour un anion $= 0$ pour une molécule non dissociée.

- flux $J_i = u_i C_i E - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$ pour $i = 1 \text{ à } p + n + q + 2$

- champ électrique

$$\delta = F \sum_{i=1}^{p+n+2} z_i J_i$$

$$E = \frac{\frac{\delta}{F} + \sum_{i=1}^{p+n+2} z_i D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}}{\sum_{i=1}^{p+n+2} z_i u_i C_i}$$

- équilibre chimique :

$$C_H \cdot C_{OH} = K_e$$

$$\frac{C_i \cdot C_H}{C_{Hi}} = K_i \quad i = 1 \text{ à } n \quad (i \text{ indice d'un anion})$$

$$\frac{C_j \cdot C_{OH}}{C_{jOH}} = K_j \quad j = 1 \text{ à } p \quad (j \text{ indice d'un cation})$$

- électronéutralité :

$$C_H + \sum_{i=1}^p C_i = C_{OH} + \sum_{j=1}^n C_j$$

- bilan matière :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \text{ soit } p+n+q : \text{relations du type équations}$$

aux dérivées partielles qui constituent le système à résoudre et dans lesquelles C est la concentration totale pour une espèce donnée à caractère acide ou basique, J étant le flux global correspondant à cette espèce.

1.3. LES CONDITIONS AUX LIMITES

Nous distinguerons deux cas : l'application d'un courant électrique à un milieu monophasé initialement homogène et l'application d'un courant à un système diphasé comportant une interface entre deux liquides non miscibles ou entre un liquide et un solide.

1.3.1. Cas d'un milieu homogène

La solution est supposée homogène à l'instant $t = 0$ où l'on applique le courant. Les concentrations des diverses espèces sont constantes et parfaitement connues en tout point de la solution.

L'extrémité anodique du tube est supposée constituée par une paroi imperméable aux ions A^- , B^- et nous admettons, de plus, que tous les ions restent en solution. Les anions s'accumulent donc au voisinage immédiat de l'anode, les réactions d'électrode n'étant, dans ce cas, que celles correspondant à l'électrolyse de l'eau. Du côté cathodique, il ne peut y avoir qu'appauvrissement en anions A^- , B^- et le passage du courant résulte là aussi en définitive de l'électrolyse de l'eau.

1.3.2. Cas d'un système diphasé comportant deux liquides et un soluté

A l'instant $t = 0$ chaque phase est supposée homogène. Les concentrations en acide dans l'eau C_E et dans la phase non conductrice C_S sont constantes et uniformes. L'équilibre de partage est réalisé au moment où l'on applique le courant, ce qui se traduit par une relation entre C_E et C_S du type :

$$C_S = a C_E^2 + b C_E \quad (10)$$

où a et b sont deux constantes.

Le choix d'une telle relation se justifie par les conditions expérimentales que nous avons rencontrées : les acides benzoïque et picrique dissous dans l'eau et le benzène obéissent à une loi de ce type. La présence d'un terme quadratique peut s'expliquer par le fait que ces acides sont à l'état de molécules neutres dimérisées dans le benzène [81]. Quant au terme linéaire classique c'est un facteur confirmé par l'expérience. Nous n'avons pas cherché à établir un mécanisme de transfert permettant d'expliquer la présence simultanée de ces deux termes. Une étude plus complète des facteurs physico-chimiques impliqués (activité, dissociation ionique, dimérisation, double couche d'interface) permettrait probablement d'expliquer la forme de la relation (10).

On admet d'autre part que la cinétique de transfert est infiniment rapide devant les autres mécanismes gouvernant le phénomène, à savoir l'électromigration et la diffusion. Ceci revient à affirmer que l'équilibre de partage de l'acide entre les phases est réalisé à chaque instant dans le voisinage immédiat de l'interface.

REMARQUE - Une telle hypothèse peut paraître grossière. Elle a néanmoins l'avantage d'être simple et confirmée par nos vérifications expérimentales. Nous sommes néanmoins conscients qu'il ne s'agit là que d'une hypothèse et qu'elle pourrait être discutée, en particulier à partir des travaux de GAVACH et KORYTA [116 à 120].

On considère par ailleurs, que la phase non conductrice est toujours bien homogène (c'est le cas, par exemple, si elle est agitée). Dans ces conditions, la concentration dans l'eau à l'interface et celle dans cette phase non conductrice sont reliées par la relation (10) à tout instant. Ces conditions aux limites permettent le calcul du flux d'acide qui pénètre par l'interface dans la zone d'eau cathodique. Si on avait une connaissance plus précise des lois gouvernant les flux à l'interface, on pourrait, sans doute, améliorer le modèle. A la cathode le passage du courant est assuré par l'électrolyse de l'eau. Les conditions aux limites pour l'extrémité anodique de la phase aqueuse sont les mêmes que dans le cas précédent.

1-3-3 - Cas d'un système diphasé comportant un solide et un liquide

Dans le cas où la seconde phase est un solide quasiment insoluble, immergé dans l'eau, nous n'avons pas fait de traitement théorique particulier, ce cas se ramenant sans grande difficulté au cas précédent.

Ayant ainsi précisé les conditions aux limites de notre système et connaissant les équations qui traduisent les lois physiques auxquelles il obéit, il convient maintenant de prévoir, grâce au calcul, quelle sera son évolution et en tirer quelques caractéristiques essentielles susceptibles de vérifications expérimentales. C'est l'objet du chapitre suivant.

II LA RESOLUTION NUMERIQUE DU SYSTEME D'EQUATIONS

Nous avons établi dans le chapitre précédent un ensemble d'équations qui représentent mathématiquement les phénomènes physiques. Il s'agit maintenant de résoudre ce système de façon à décrire l'évolution de la solution au cours du temps en partant de conditions aux limites données. Nous exposerons tout d'abord la méthode numérique de résolution adoptée puis nous analyserons les résultats obtenus dans les divers cas étudiés.

2.1. LA SIMULATION SUR ORDINATEUR

2.1.1. Principe du calcul (Fig. 5)

La méthode adoptée pour la résolution s'apparente à la méthode dite des "différences finies". Déjà utilisée dans ce type de calcul par LANCELOT (6), nous rappellerons brièvement quel en est le principe. On trouvera dans l'annexe (9) l'ordinogramme et le programme de calcul en FORTRAN, à titre d'exemple, concernant le cas d'un mélange de trois monoacides quelconques ainsi que l'ordinogramme concernant le cas d'un acide dissous dans deux phases non miscibles.

Le tube, supposé de section unité, est divisé en N cases de longueurs égales DS et nous faisons, pour chacune de ces cases, le bilan matière pendant des intervalles de temps successifs égaux DT . Chaque case est repérée par un indice I croissant de la gauche vers la droite dans le sens des x croissants. On appelle $CA(I)$, $CB(I)$, $CC(I)$ les concentrations respectives des anions A^- , B^- , C^- dans la case d'indice I , $H(I)$ celle en ion H^+ , $CAT(I)$, $CBT(I)$, $CCT(I)$ sont les concentrations totales en acide HA , HB , HC , dissocié ou non, dans cette même case et $E(I)$ est le champ électrique qui y règne. L'étendue DS des cases est choisie suffisamment petite pour que l'on puisse considérer, sans grande erreur, chaque case comme homogène, les fonctions précédentes ayant pour valeur numérique celle qui correspond en réalité au centre de la case.

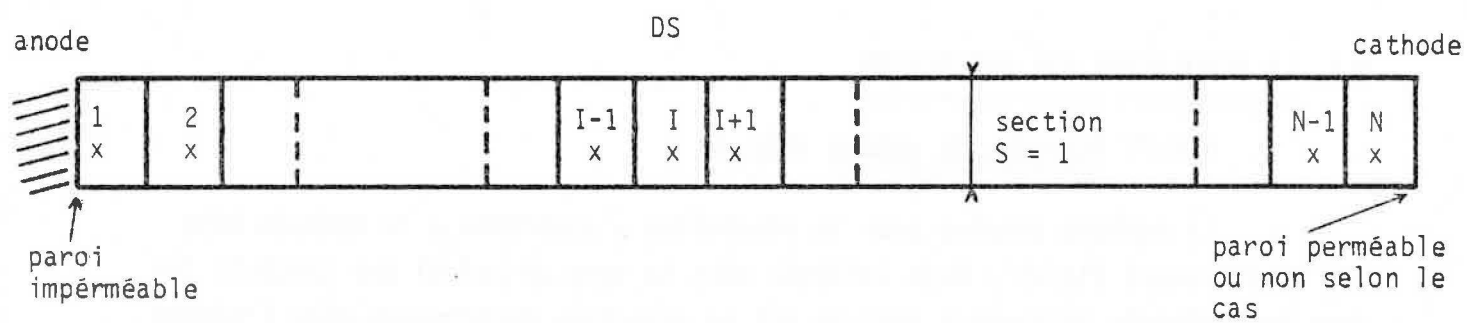


Figure 5

Principe de calcul par
division du tube en N
cases identiques

Toutes les concentrations étant connues au temps t , il s'agit de calculer les $E(I)$ à ce temps pour connaître les flux. On en déduit alors, par un simple bilan matière entre les instants t et $t + DT$, les nouvelles concentrations au temps $t + DT$. On obtient ainsi les profils aux temps successifs $t = 0, DT, 2 DT, 3 DT$, etc... Les calculs sont effectués, pour des solutés acides, dans le sens des I croissants c.a.d. en allant de l'anode vers la cathode. Du fait des conditions aux limites, les cases de rang 1 et N se traitent de façon particulière. On suppose également que la paroi gauche de la première case dont la concentration en un acide est nulle ou inférieure à une valeur résiduelle donnée, est imperméable pour cet acide. Dans ce cas, en effet, la différence de champ électrique de part et d'autre de la paroi empêche la diffusion instantanée à travers elle.

2.1.2. Résolution du système d'équations

Connaissant $CAT(I)$, $CBT(I)$, $CCT(I)$, concentrations totales en acides dans la case I au temps t , on en déduit, par un calcul itératif simple d'après la relation (6), la valeur de $H(I)$ puis celles de $CA(I)$, $CB(I)$, $CC(I)$ concentrations anioniques en acide par application des lois d'action de masse correspondantes. Ce calcul étant effectué pour toutes les cases, on évalue alors les gradients :

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = [CA(I+1) - CA(I)]/DS \cdot \quad \frac{\partial C_H}{\partial x} = [H(I+1) - H(I)]/DS \quad \dots \text{etc.}$$

puis les $E(I)$ par application de la relation (3).

Les concentrations au temps $t + DT$ sont alors données par :

$$CAT(I)_{t+DT} = CAT(I)_t + (\phi_G - \phi_D) \cdot \frac{DT}{DS}$$

ϕ_G et ϕ_D sont respectivement les flux d'acide HA à travers les parois gauche et droite de la case de rang I . Ces flux sont évalués algébriquement suivant l'axe Ox . Cette relation est la traduction, pour le calcul, de l'équation de continuité (7).

Chaque flux comprend un terme ionique (électromigration et diffusion des ions) et un terme moléculaire (diffusion des molécules non dissociées). Nous avons admis (77) l'égalité des coefficients de diffusion d'une espèce à l'état dissocié (anion issu de la dissociation d'acide) ou non dissocié (molécule neutre d'acide).

Dans ces conditions ϕ_G et ϕ_D ont pour expression pour la case I :

$$\phi_G = u_A \cdot CA(I) \cdot \frac{E(I-1) + E(I)}{2} - D_A \frac{CAT(I) - CAT(I-1)}{DS}$$

$$\phi_D = u_A \cdot CA(I+1) \cdot \frac{E(I+1) + E(I)}{2} - D_A \frac{CAT(I+1) - CAT(I)}{DS}$$

Il s'agit là de la traduction de la relation (1) où les champs électriques à chaque paroi sont évalués en prenant la moyenne des valeurs qu'ils ont dans les deux cases adjacentes. Par contre, la valeur retenue pour chaque concentration est celle du centre de la case.

Cas particulier des cases de rang 1 et N

Compte tenu des conditions aux limites du problème, on pose simplement pour la première case $\phi_G = 0$. Pour la case de rang N, on distingue deux cas :

- pour un système monophasé on pose $\phi_D = 0$
- pour un système diphasé, la case de rang N, qui contient de l'eau, est limitée à droite par l'interface. La phase non conductrice, pour sa part, est traitée comme un tout contenu dans une case supplémentaire, plus grande, toujours homogène, limitée à gauche par l'interface et à droite par une paroi imperméable. Le calcul du flux d'acide à travers l'interface se fait de la manière suivante : on admet qu'entre t et $t + DT$ une quantité $\phi_G \cdot S \cdot DT$ d'acide quitte, dans l'eau, la case N pour la case N-1 par la paroi gauche. Puis le transfert d'acide de la phase non conductrice dans l'eau par la paroi droite rétablit l'équilibre de partage du soluté entre la case N d'eau et la case supplémentaire contenant l'autre phase.

2.1.3. Evaluation des paramètres de calcul

Nos solutions étant diluées, nous avons admis que les mobilités et les coefficients de diffusion sont constants et égaux aux valeurs correspondant aux conditions de dilution initiale. Les paramètres sont calculés à partir des valeurs des conductivités équivalentes limites Λ° données par ROBINSON et STOKES (78).

Les corrections en fonction des concentrations se déduisent de la loi de FUOSS ONSAGER pour des électrolytes univalents (78) :

$$\frac{\Lambda_i^i}{\alpha} = \Lambda_i^o - (B_1 \Lambda_i^o + B_2) \sqrt{\alpha C_0} \quad (11)$$

où Λ_i^i est la conductivité équivalente de l'ion d'espèce i en $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{equiv.}^{-1}$ dissous à la concentration initiale αC_0 .

Λ_i^o est la valeur limite à dilution infinie de Λ_i^i .

α est le degré de dissociation dans le cas d'un acide faible dissous à la concentration C_0 , αC_0 étant alors la concentration initiale en anion en mole par litre.

B_1 et B_2 sont des constantes qui ont pour valeurs respectives à 25°C dans le cas de l'eau comme solvant :

$$B_1 = 0,23 (\text{mole/l})^{-1/2} \quad B_2 = 60,65 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} (\text{mole/l})^{-1/2} \text{equiv.}^{-1}$$

La mobilité électrique u_i en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ de l'espèce i est alors donnée par la formule :

$$\frac{\Lambda_i^i}{\alpha} = F |u_i| \quad (12)$$

Enfin les coefficients de diffusion sont déduits de la relation de NERNST applicable aux solutions diluées :

$$D_i = \frac{RT}{z_i F} |u_i| \quad (13)$$

Les calculs effectués en partant des valeurs limites à dilution infinie conduisent, dans la résolution du système d'équations, aux mêmes résultats.

Pour le calcul, le tube a été divisé en $N = 100, 150, 300$ ou 600 cases suivant le cas. La longueur DS a été prise égale à $0,1$ cm ou $0,275$ cm, le temps DT correspondant ayant pour valeur $5, 9$ ou 18 secondes. La longueur de tube considérée varie de 10 à 60 cm. Ces choix résultent d'un compromis entre la nécessité d'une bonne précision (DT et DS petits) et d'un temps de calcul raisonnable. En effet si DT et DS sont divisés par k , le temps de calcul se trouve approximativement multiplié par k^2 .

Les calculs ont été effectués en FORTRAN sur un ordinateur PHILIPS P 1175, appareil de puissance moyenne. La taille des programmes, sans recouvrement, est de 25 à 50 K. Le temps effectif de calcul en mémoire centrale varie, selon les programmes, de 10 à 70 minutes.

2.2. RESULTATS

2.2.1. Evolution des concentrations pour un mélange d'acides situés dans une phase homogène

Les calculs ont été effectués dans le cas de deux ou trois acides. La généralisation à N acides ($N > 3$) ne soulève aucune difficulté, aussi nous exposerons les résultats obtenus pour trois acides : HA, HB et HC (Fig. 4).

Les fig. (6) à (12) donnent les profils de concentration obtenus pour divers mélanges d'acides. Le tableau ci-contre indique les principaux paramètres ayant permis d'effectuer les calculs. Pour la commodité d'écriture on notera P_i l'ion picrate $[C_6H_2(NO_2)_3 OH]^-$.

Pour chaque mélange, plusieurs courbes ont été tracées en faisant varier les concentrations initiales indépendamment dans l'intervalle 10^{-4} - 10^{-2} M, les densités de courant variant de 1 à 150 mA/cm² afin d'avoir des temps de calcul acceptables.

HA	HB	HC	HA		HB		HC		N° Figure
			Λ° (cm ² Ω ⁻¹ equ ⁻¹)	K (mole/l)	Λ° (cm ² Ω ⁻¹ equ ⁻¹)	K (mole/l)	Λ° (cm ² Ω ⁻¹ equ ⁻¹)	K (mole/l)	
HCl	HPi		76,35	∞	30,39	4,2.10 ⁻¹			6
HCl	C ₆ H ₅ COOH		76,35	∞	32,38	6,27.10 ⁻⁵			7
HCOOH	CH ₃ COOH		54,59	1,77.10 ⁻⁴	40,90	1,76.10 ⁻⁵			8
CCl ₃ COOH	CHCl ₂ COOH	CH ₂ ClCOOH	34,38	2.10 ⁻¹	37,15	3,32.10 ⁻²	40,09	1,40.10 ⁻³	9
CHCl ₂ COOH	CCl ₃ COOH	CH ₂ ClCOOH	37,15	3,32.10 ⁻²	34,38	2.10 ⁻¹	40,09	1,40.10 ⁻³	10
HCl	HCOOH	C ₆ H ₅ COOH	76,35	10	54,59	1,77.10 ⁻⁴	32,38	6,27.10 ⁻⁵	11
HCl	CCl ₃ COOH	C ₆ H ₅ COOH	76,35	10	34,38	2.10 ⁻¹	32,38	6,27.10 ⁻⁵	12

TABLEAU RECAPITULATIF DES PARAMETRES UTILISES DANS LES CALCULS

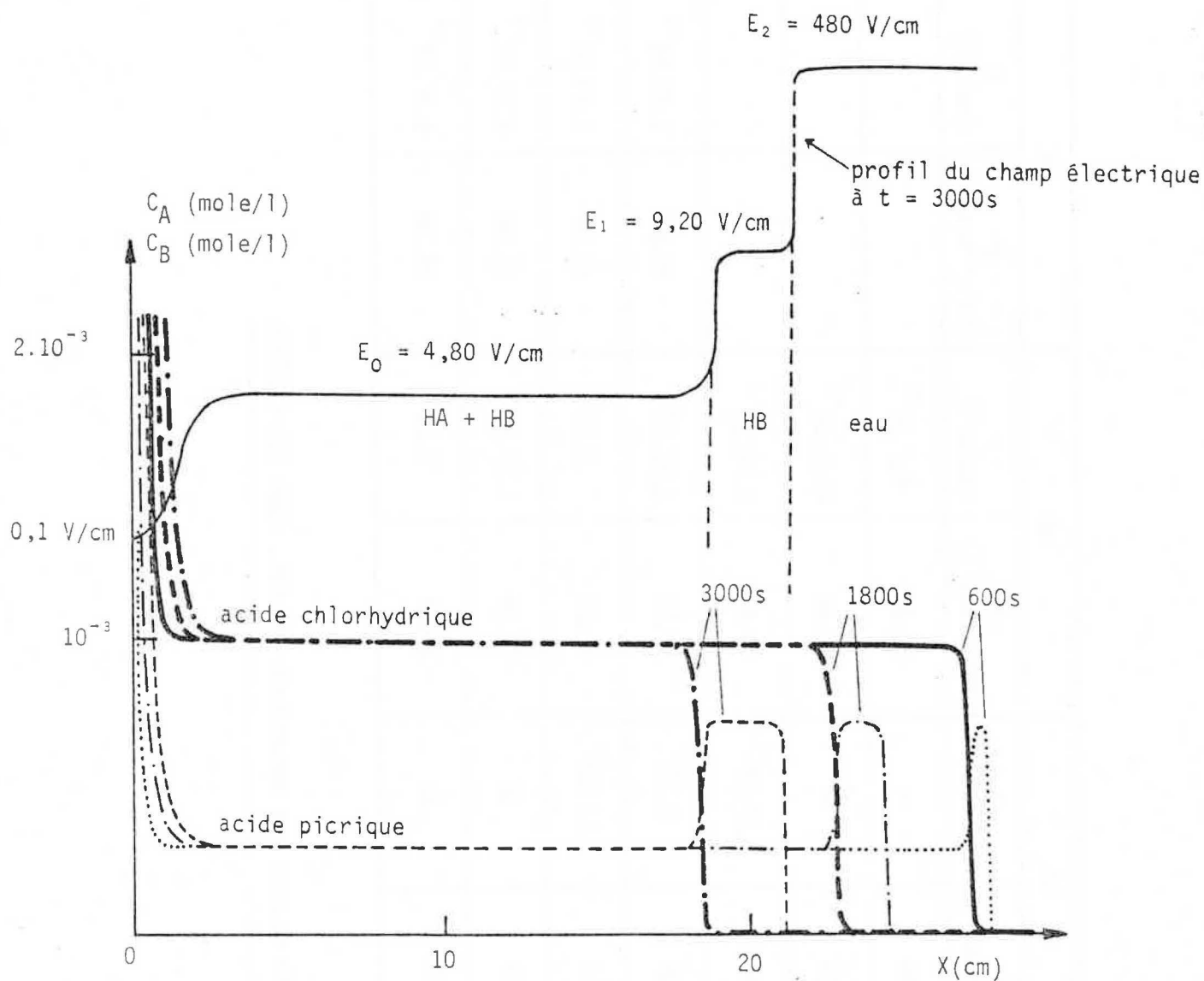


Figure 6 : Evolution des concentrations pour un mélange de deux acides

HCl $C_0 = 10^{-3} \text{ M}$

acide picrique $C_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$\delta = 2,50 \text{ mA/cm}^2$

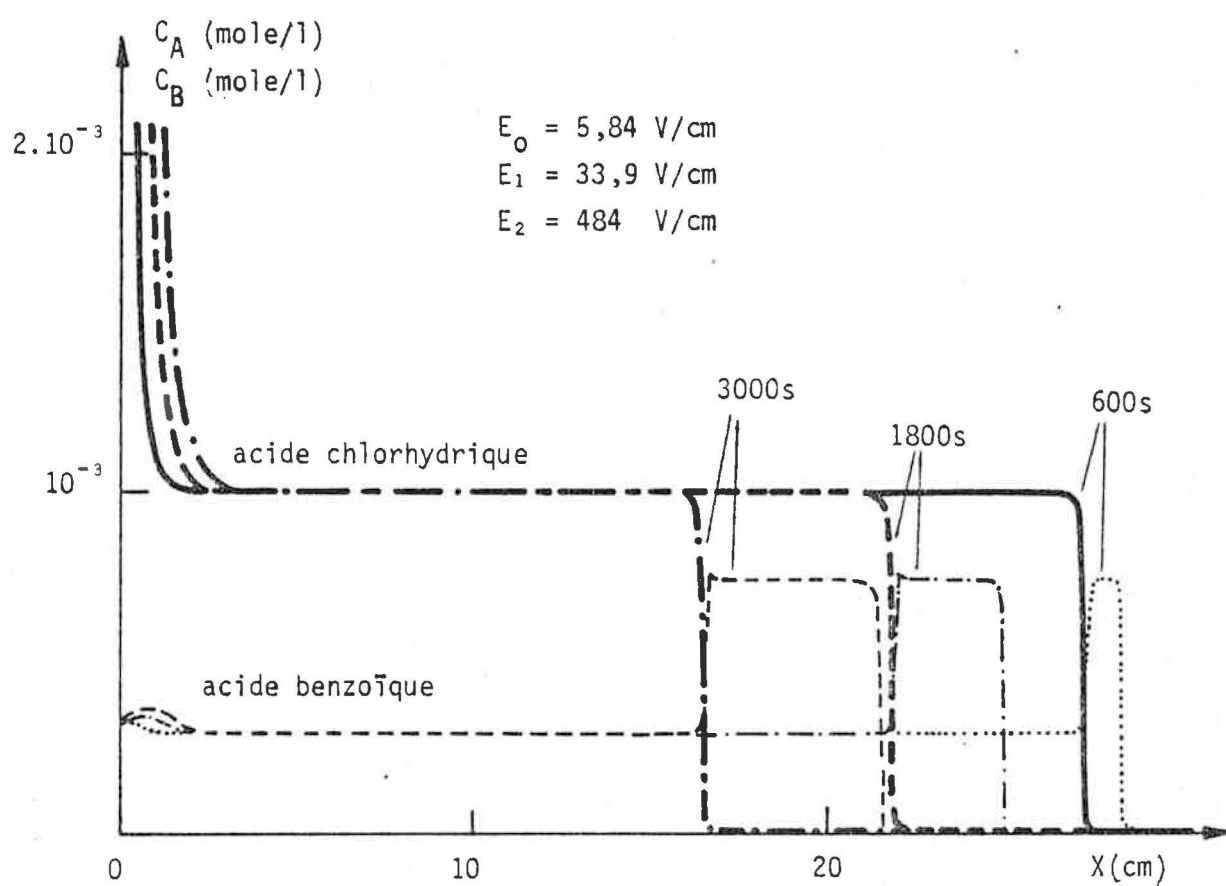


Figure 7

Evolution des concentrations pour un mélange de deux acides

HCl $C_0 = 10^{-3} \text{ M}$

C_6H_5COOH $C_0' = 3.10^{-4} \text{ M}$

$\delta = 2,50 \text{ mA/cm}^2$

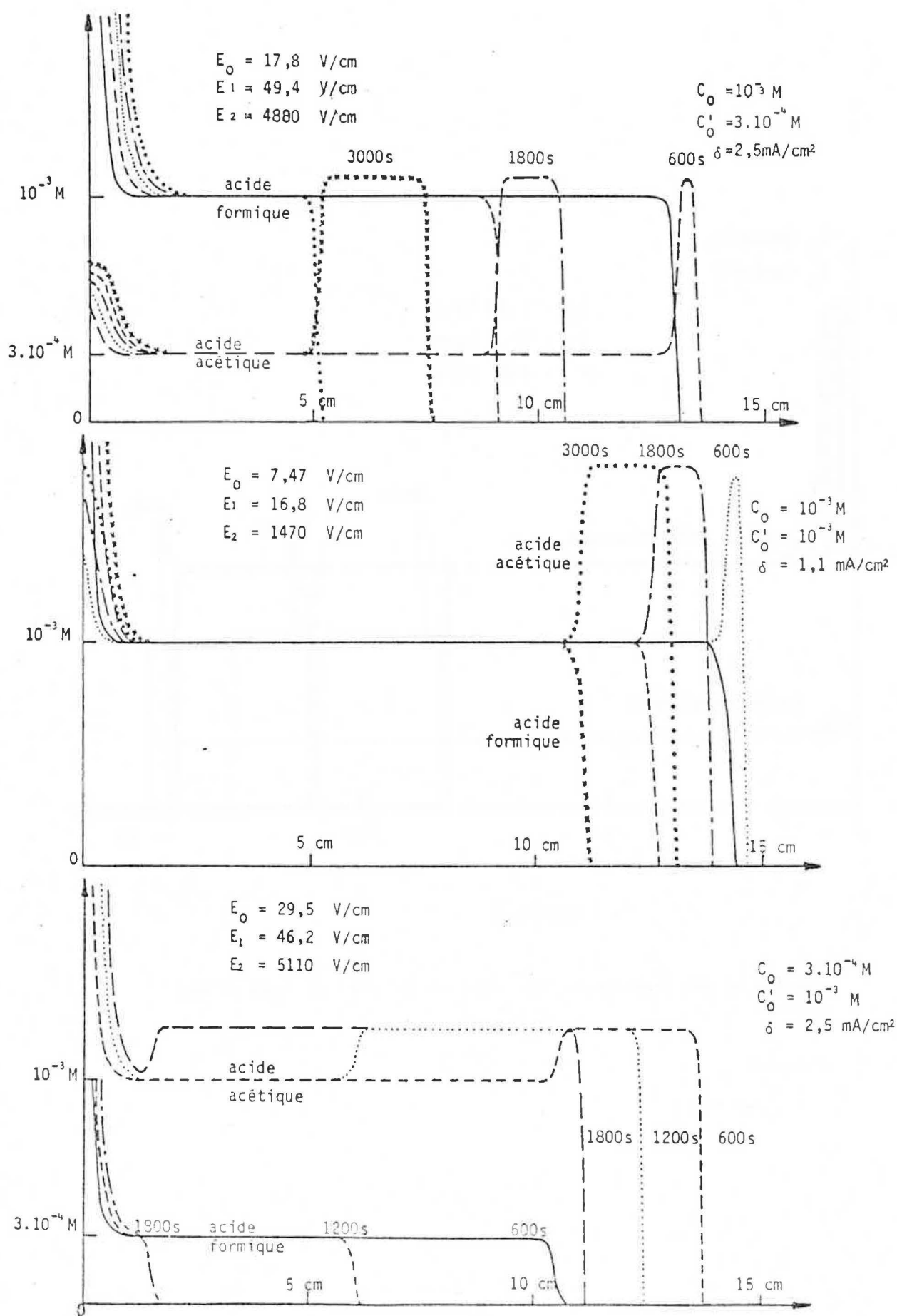


Figure 8 : Evolution des concentrations pour un mélange de deux acides.
 $\text{HCOOH} \rightarrow C_0$ $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow C'_0$

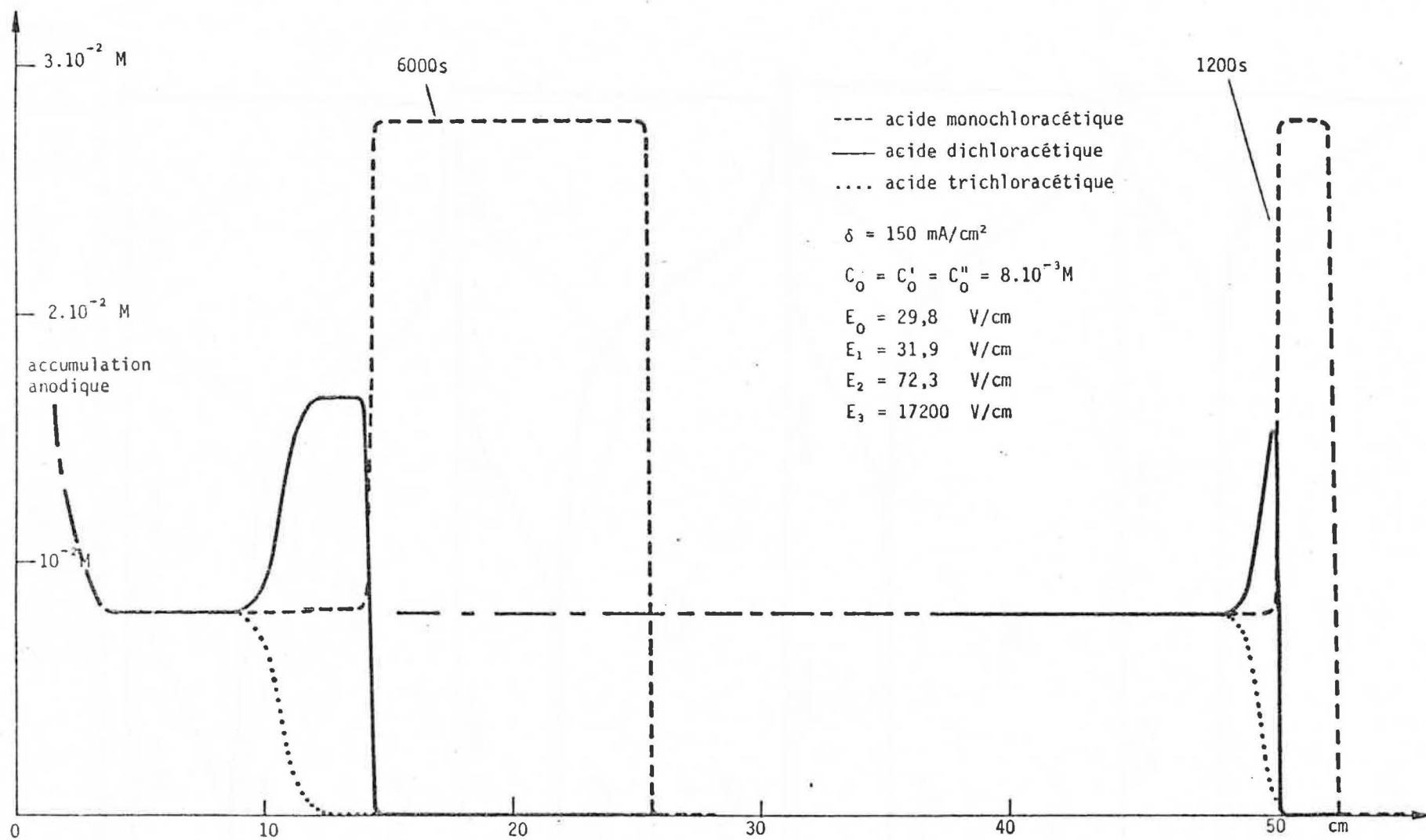


Figure 9
 Evolution des concentrations pour un mélange d'acides chloroacétiques

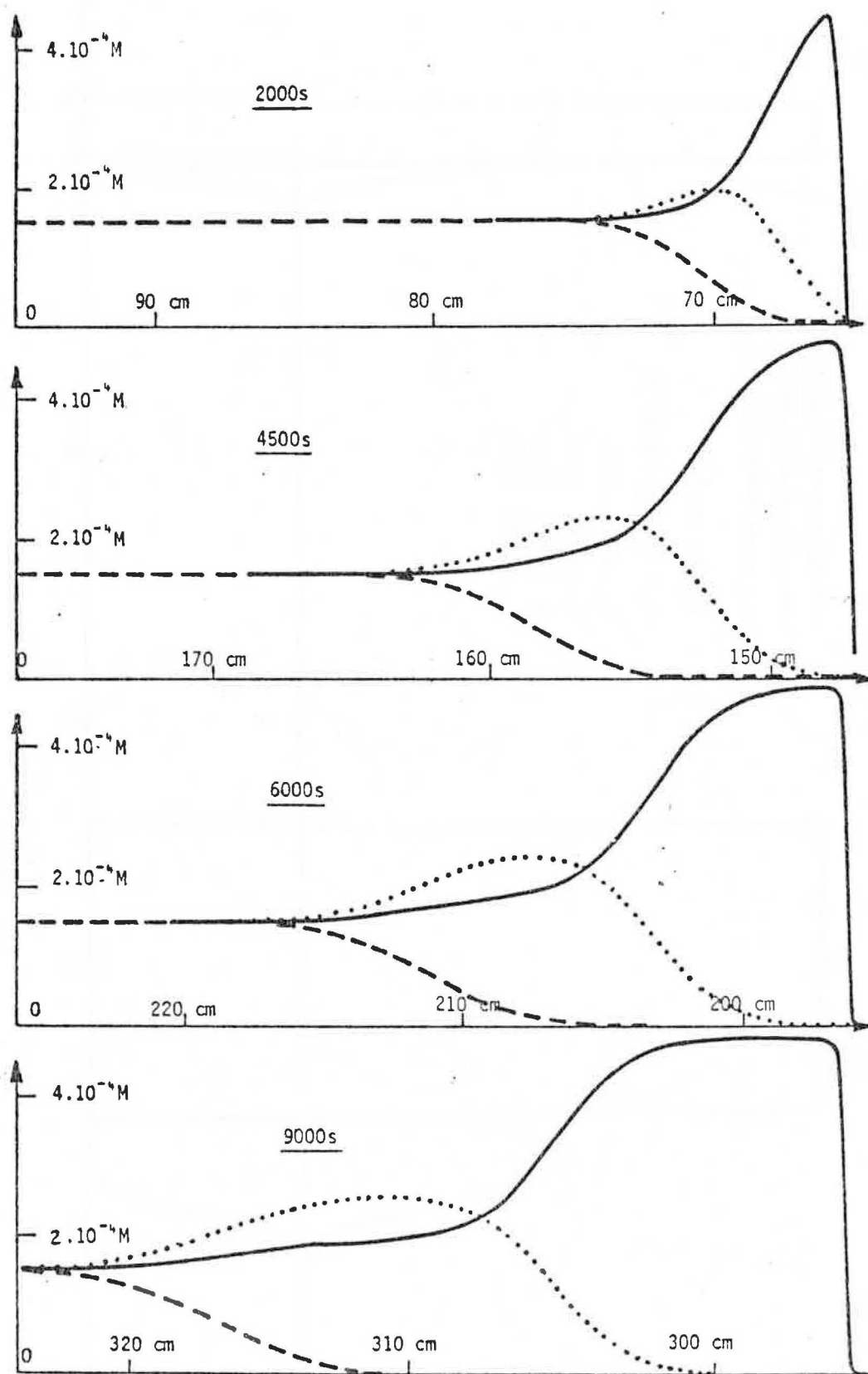


Figure 10 - Evolution des concentrations pour un mélange d'acides chloroacétiques.

.....	CCl_3COOH	$C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$\delta = 15 \text{ mA/cm}^2$	$E_0 = 94,7 \text{ V/cm}$
-----	CHCl_2COOH	$C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$		$E_1 = 97,6 \text{ V/cm}$
————	CH_2ClCOOH	$C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$		$E_2 = 102 \text{ V/cm}$
				$E_3 = 81500 \text{ V/cm}$

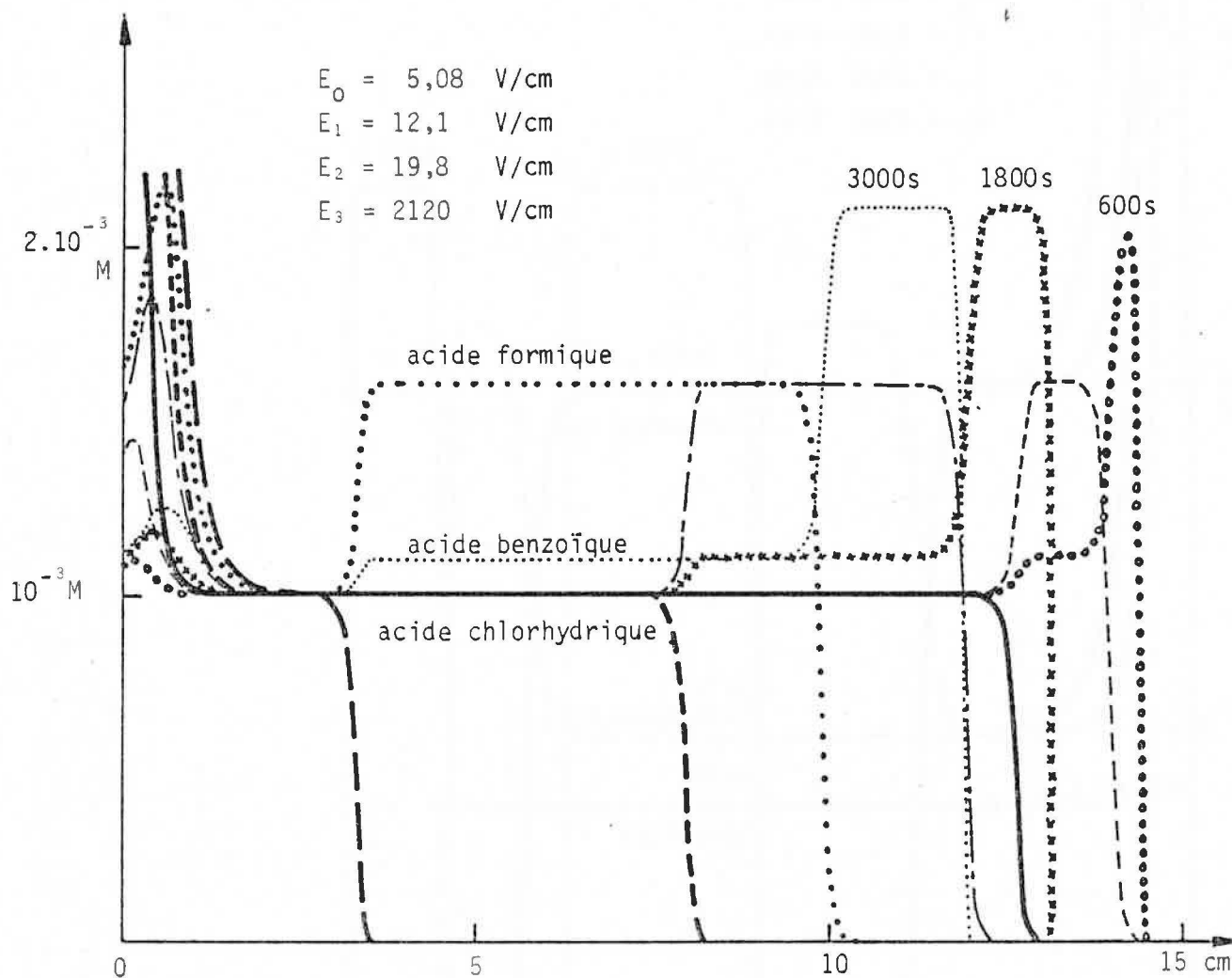


Figure 11

Evolution des concentrations pour un mélange de trois acides

HCl	$C_O = 10^{-3} \text{ M}$
HCOOH	$C'_O = 10^{-3} \text{ M}$
C_6H_5COOH	$C''_O = 10^{-3} \text{ M}$

$\delta = 2,50 \text{ mA/cm}^2$

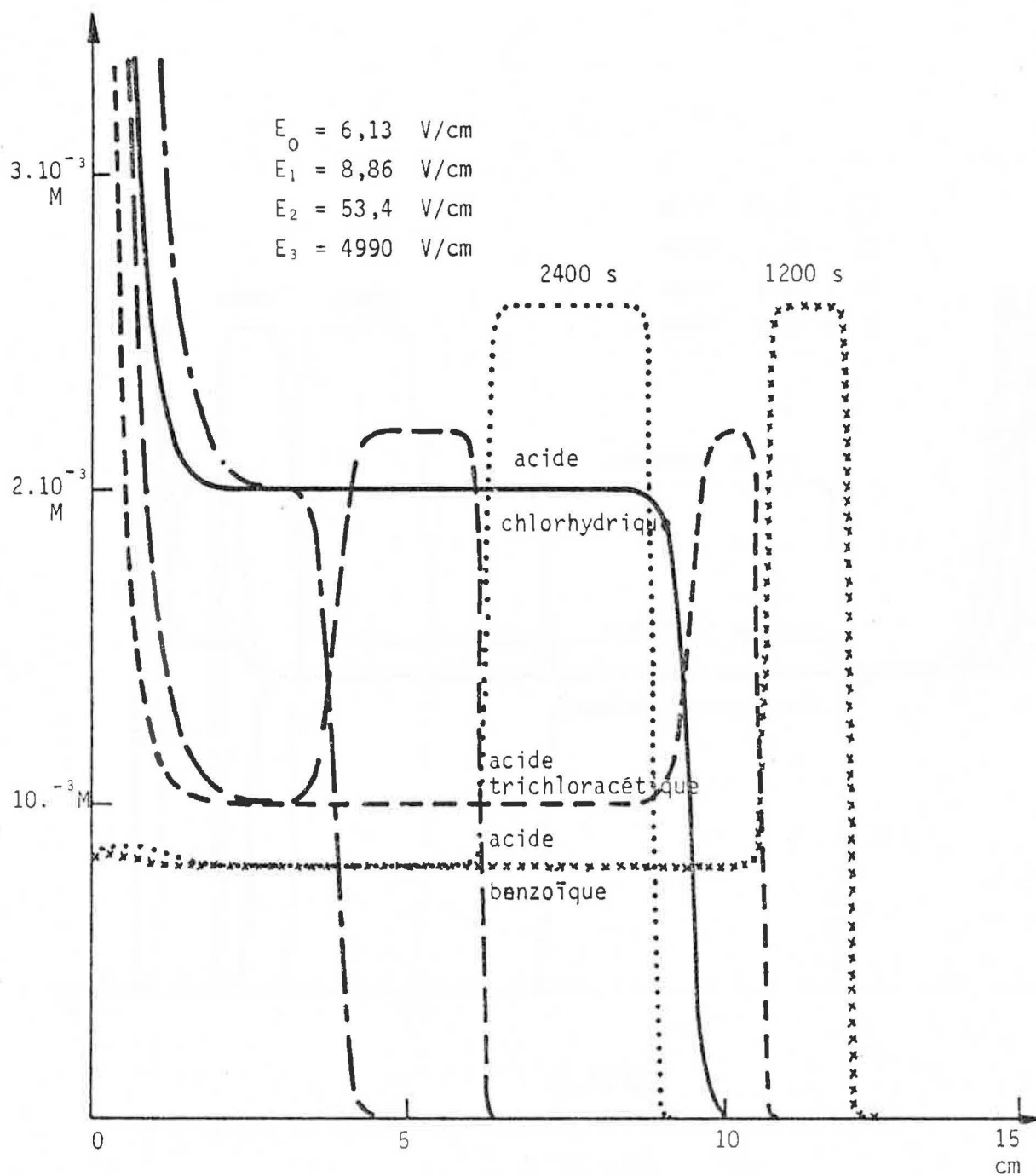


Figure 12

Evolution des concentrations pour un mélange de trois acides

$\text{HCl} \quad C_0 = 2.10^{-3} \text{ M}$
 $\text{CCl}_3\text{COOH} \quad C'_0 = 10^{-3} \text{ M}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \quad C''_0 = 8.10^{-4} \text{ M}$
 $\delta = 7,50 \text{ mA/cm}^2$

Nous pouvons donc énoncer le résultat suivant :

Lorsqu'on applique un courant constant à un mélange dilué, initialement homogène, de 3 acides, il apparaît spontanément au voisinage de la cathode, après une phase transitoire nécessaire à leur formation, trois frontières stables qui se déplacent à vitesse constante, par translation, de la cathode vers l'anode. Ces frontières séparent la solution en quatre zones homogènes dans lesquelles les concentrations restent constantes.

- *La première zone, anodique, conserve la composition initiale en dehors du voisinage immédiat de l'anode où il y a accumulation des trois acides. La longueur de cette zone décroît dans le temps.*

- *La seconde zone ne contient plus que deux acides, chacun d'eux ayant une concentration constante, supérieure à sa concentration initiale. La longueur de cette zone croît dans le temps.*

- *La troisième zone, homogène également, contient un seul acide à une concentration constante, supérieure à ses concentrations précédentes. La longueur de cette zone croît dans le temps.*

- *La dernière zone, cathodique, est une couche d'eau dont la longueur croît dans le temps.*

Par ailleurs, au voisinage de l'anode, on observe une accumulation différenciée des acides au cours du temps qui dépend de la nature du mélange et de l'acide considéré.

Les résultats obtenus montrent également que le champ électrique reste bien constant dans chaque zone et sa valeur croît donc par paliers successifs quand on va de l'anode à la cathode (Fig. 6 à 12).

L'épaisseur de chaque zone frontière est faible (inférieure à 1mm) dans la plupart des cas. Ce n'est que pour des acides de forces et de mobilités très voisines (cas des acides di et trichloracétiques par exemple) que l'épaisseur des frontières peut atteindre une valeur non négligeable (quelques centimètres)

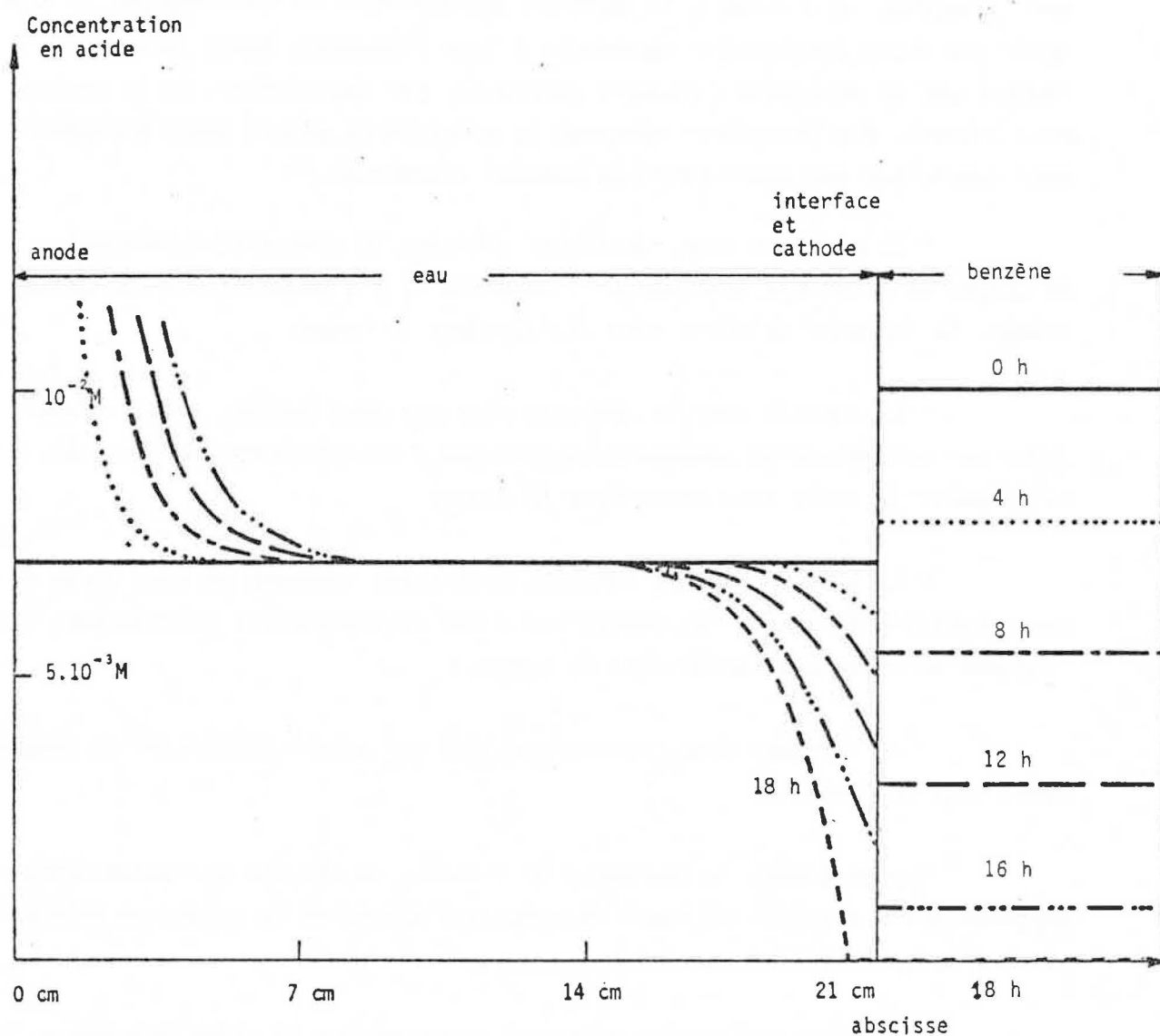


Figure 13

Evolution des concentrations d'un
acide dissous dans deux phases
acide picrique $Q_B^0 = 2.10^{-4}$ mole
 $i = 4$ mA/cm²

L'épaisseur devient aussi importante si le courant est très faible, la diffusion pouvant alors s'opposer sensiblement à l'électromigration. ($\delta < \text{qq dizaines de } \mu\text{A par cm}^2$).

Enfin, la vitesse de déplacement de toutes les frontières s'exprime simplement par une relation du type :

$$v = \alpha_i u_i E$$

où i est l'acide qui n'est présent que du côté anodique de la frontière considérée,

u_i est la mobilité électrique de l'anion i ,

E est le champ électrique constant de la zone voisine de la frontière et contenant l'acide i dont α_i est le degré de dissociation.

2.2.2. Evolution des concentrations dans le cas de système diphasé.

Les calculs ont été effectués dans le cas d'un système eau-benzène. L'acide étudié est fort (acide picrique) ou faible (acide benzoïque). Il est présent initialement dans les deux phases, en équilibre de partage et la relation (10) est satisfaite avant l'application du courant. Les figures (13) et (14) donnent les profils obtenus.

Nos calculs montrent que :

Lorsqu'on applique un courant électrique constant à une phase aqueuse, en contact avec une phase organique non miscible et non conductrice par une interface plane du côté de la cathode, ces deux phases contenant initialement un même acide en équilibre de partage, on observe au cours du temps :

- un appauvrissement en acide de la phase organique, proportionnel à la quantité de courant passée dans le tube,
- un appauvrissement en acide de la phase aqueuse au voisinage de l'interface donnant naissance progressivement à une surface frontière,
- un enrichissement en acide du voisinage de l'anode.

Toute la solution comprise entre l'anode et l'interface (sauf leur voisinage) reste de composition constante homogène jusqu'à l'épuration complète en acide de la phase organique. La frontière, alors complètement formée, migre

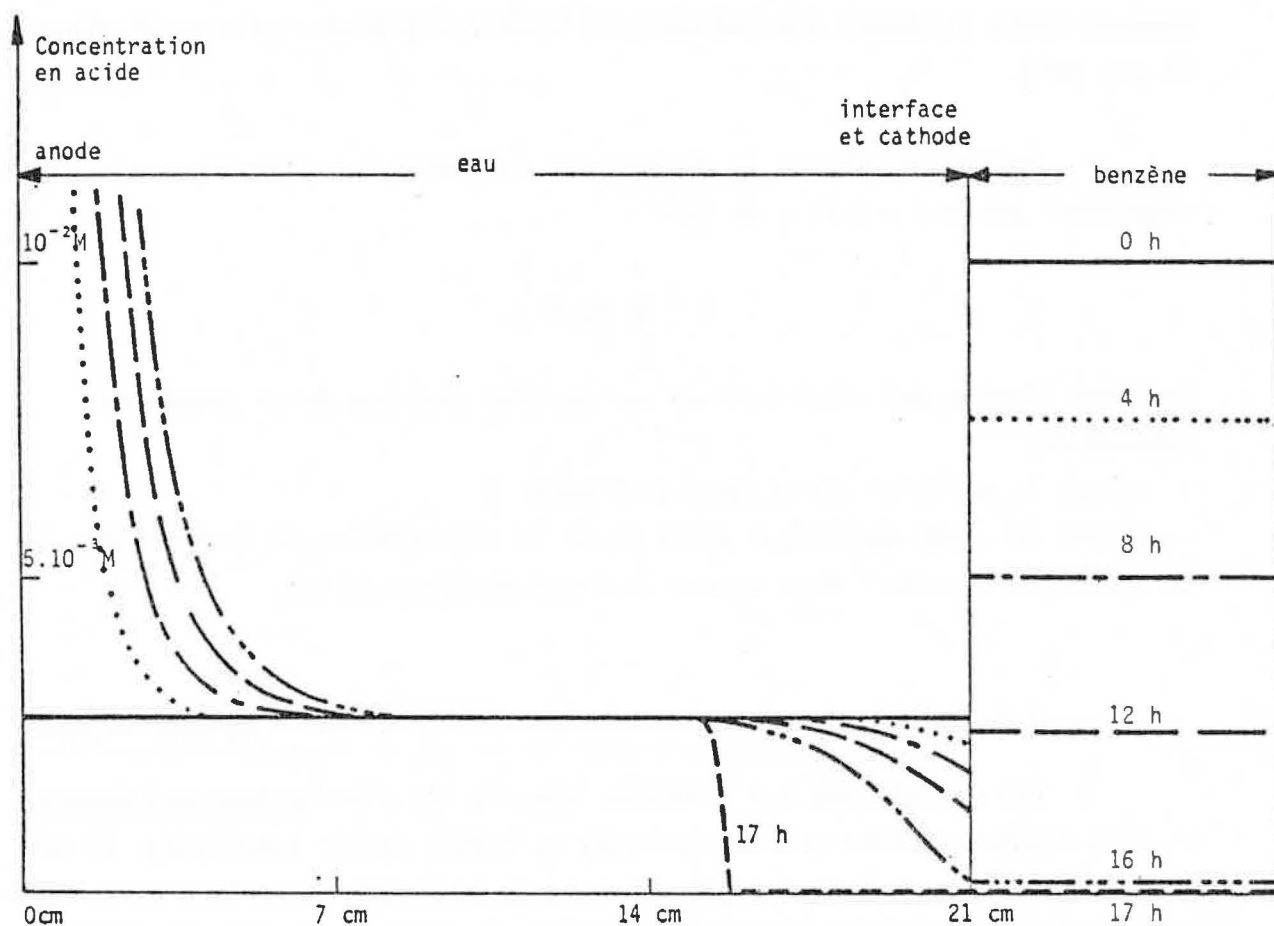


Figure 14

Evolution des concentrations d'un
acide dissous dans deux phases
Acide benzoïque $Q_B^0 = 2.10^{-4}$ mole
 $\delta = 4 \text{ m A/cm}^2$

par translation, à vitesse constante, vers l'anode, séparant une zone d'eau cathodique d'épaisseur croissante, d'une zone acide homogène. On est alors ramené au cas d'un acide dissous dans l'eau uniquement (6).

La formation progressive de la frontière au niveau de l'interface s'explique par le mécanisme suivant : le transfert rétablissant à chaque instant l'équilibre de partage du soluté entre la phase organique et son voisinage immédiat diminue donc quand l'épuration augmente. Par suite, il compense de moins en moins le départ d'acide vers l'anode par électromigration. Il y a donc appauvrissement progressif en acide de la zone considérée, ce qui crée peu à peu la frontière.

Nous avons donc déterminé, par une méthode numérique, à partir du système d'équations établi précédemment, l'évolution des concentrations en acide de la solution dans plusieurs cas. Nous pouvons, en particulier, tracer les profils de concentration des diverses espèces à un moment quelconque. Il nous reste cependant, pour compléter notre modèle, à préciser par des calculs analytiques certaines propriétés caractéristiques des systèmes que nous étudions.

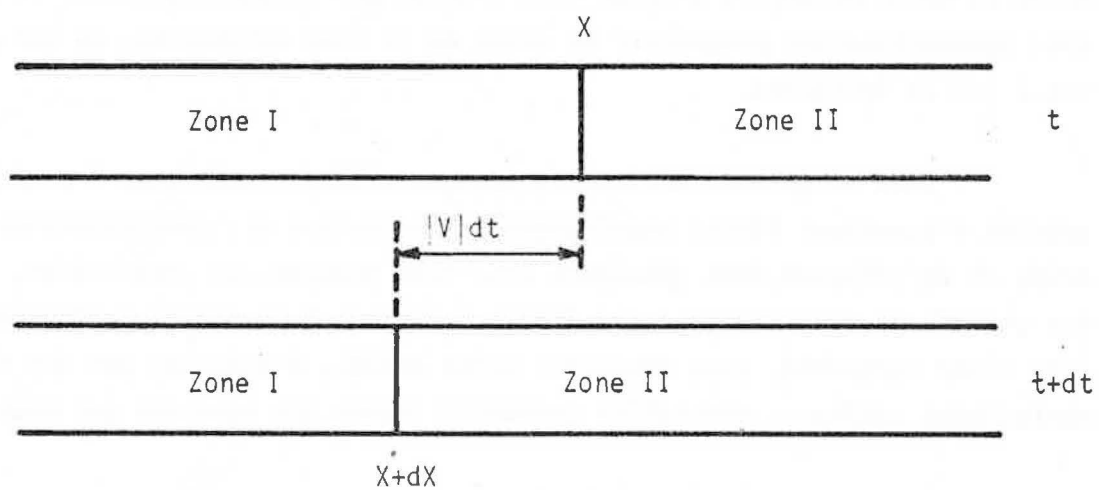


Figure 15

Calcul de la vitesse d'une frontière

III LA DESCRIPTION ANALYTIQUE DES PHENOMENES

Dans ce chapitre nous complétons la connaissance des phénomènes déjà décrits au moyen de calculs analytiques. Les calculs numériques ayant fait apparaître, en particulier, l'existence de frontières qui se déplacent par translation, nous étudions successivement, et de façon théorique, la vitesse de ces frontières puis leur structure fine. Ensuite, nous précisons les valeurs des concentrations observées sur les paliers ainsi que celles des champs électriques. Nous sommes ainsi conduits à déterminer l'ordre dans lequel les acides se placent et à énoncer une condition d'existence des frontières. Enfin, nous précisons la relation courant-épuration observée pour un système diphasé.

3.1. EXPRESSION DE LA VITESSE D'UNE FRONTIERE

Considérons une frontière (Fig. 15) qui se déplace à la vitesse v , séparant une zone I contenant un acide HA et un certain nombre d'autres mono-acides, d'une zone II contenant les mêmes acides à l'exception de HA. Nous pouvons retrouver de façon simple sa vitesse. En effet, puisque la concentration reste constante dans la zone I homogène, la quantité d'ions A^- ayant quitté par électromigration cette zone correspond à la quantité d'acide HA disparue par suite du déplacement de la zone frontière. Entre les instants t et $t+dt$ la frontière s'est déplacée de l'abscisse x à l'abscisse $x+dx$ telle que $dx = v dt$. Entre ces mêmes instants le flux d'espèce A^- à travers le plan d'abscisse $x+dx$ situé dans la zone I homogène n'a pas varié, et le flux d'espèce HA a toujours été nul. La quantité d'acide δQ ayant traversé ce plan pendant dt est donc :

$$\delta Q = |J_A| \cdot S \cdot dt = |u_A| \cdot \alpha_A \cdot C \cdot E_I \cdot S \cdot dt$$

en appelant C la concentration globale en acide HA dans la zone I et E_I le champ électrique.

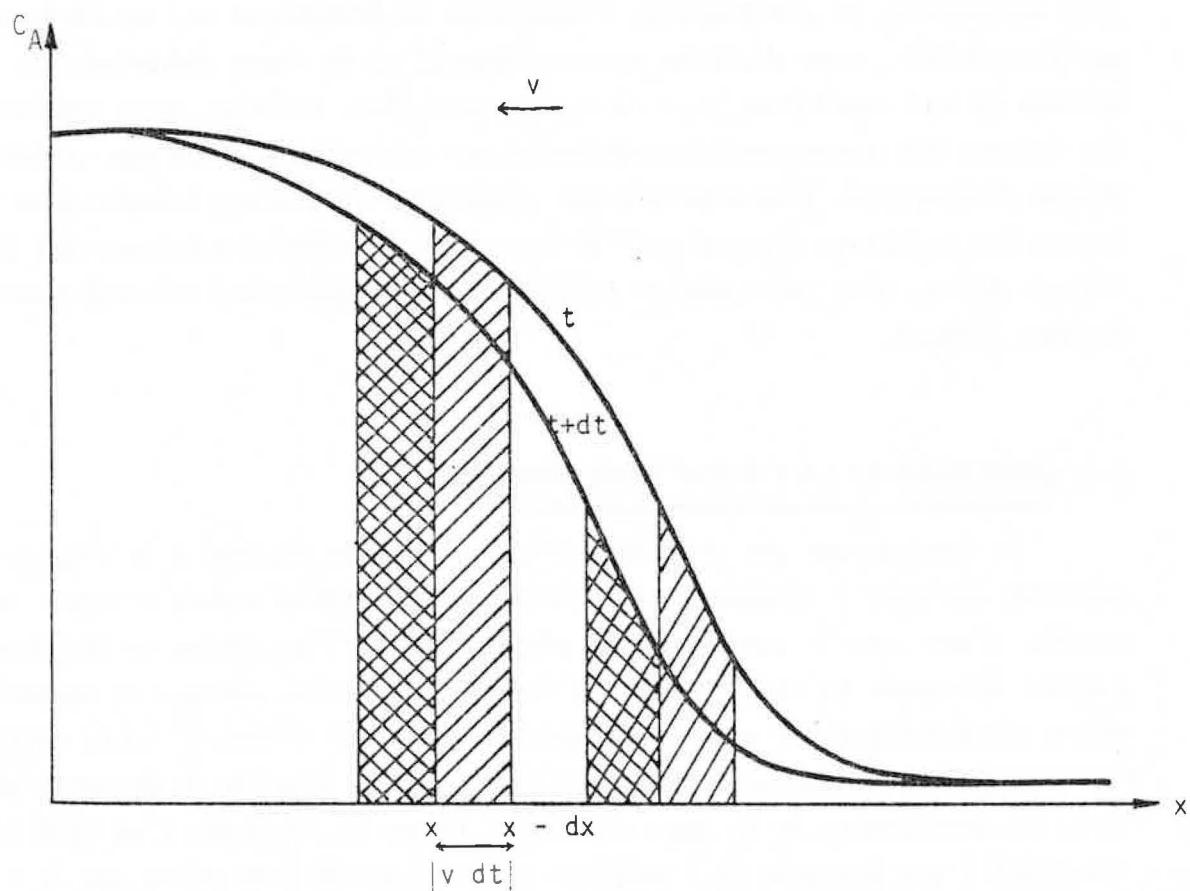
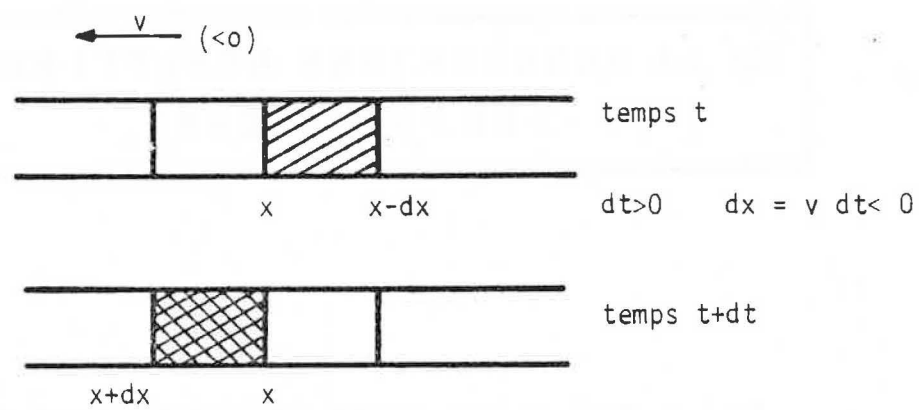


Figure 16

Déplacement par translation d'une
frontière

Cette quantité est aussi celle qui est contenue dans le cylindre de section S , de hauteur $|v|dt$ de la zone I, compris entre les plans d'abscisses x et $x+dx$ au temps t , soit :

$$\delta Q = C.S.|v|dt$$

On en déduit immédiatement, v et u_A étant de même signe :

$$\boxed{v = \alpha_A u_A E_I} \quad (14)$$

La vitesse v d'une frontière dépend donc de la composition de la solution dans la zone considérée, les valeurs de α_A et E_I étant fonction, en effet, des autres acides présents et de leurs concentrations respectives.

3.2. STRUCTURE FINE DE LA FRONTIERE DANS LE CAS D'UN SEUL MONOACIDE

Dans le chapitre précédent nous avons montré que la frontière observée, unique si on est en présence d'un seul acide, sépare la colonne acide homogène d'une couche d'eau cathodique, en se déplaçant à une vitesse constante v donnée par la formule (14). C'est pourquoi nous calculons maintenant le profil exact de cette zone de séparation. De la même façon, les calculs s'appliquent à la frontière qui sépare, dans le cas d'un mélange, la couche d'eau cathodique et la zone contenant un seul acide.

3.2.1. Expression de la translation de la frontière

Nous obtenons l'expression cherchée par un raisonnement analogue à celui développé dans le paragraphe précédent. Considérons une tranche de solution (Fig. 16) infiniment mince, d'épaisseur dx , de volume $S.dx$. La concentration en acide peut y être considérée comme uniforme, ayant pour valeur $C(x,t)$. Au bout du temps dt , tout l'acide contenu dans cette tranche aura traversé le plan d'abscisse x , dx et dt , étant liés par $dx = v dt$. On a donc :

$$J(x,t).S.dt = C(x,t).S.dx$$

On en déduit la relation cherchée :

$$J(x,t) = C(x,t).v \quad (15)$$

On peut aussi exprimer le déplacement par translation en écrivant que :

$$C(x,t) = C(x + dx, t + dt) \text{ avec } dx = v dt$$

Soit :

$$dC = C(x + dx, t + dt) - C(x,t) = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t dx + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x dt = 0$$

Ce qui conduit à :

$$v \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t = - \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x \quad (16)$$

Cette relation peut s'obtenir aussi à partir des équations (7) et (15).

Les expressions (15) ou (16) permettent de calculer le profil $C(x,t)$ en acide (concentration totale) dans un repère mobile constitué par l'axe Ox muni d'une origine O qui se déplace sur ce dernier, dans le temps, à la vitesse v . Le repère et le profil étant animés, dans ces conditions, du même mouvement de translation, l'expression analytique du profil ne dépend plus de t :
 $C(x,t) = C(x)$ dans le repère mobile.

Le choix de l'origine O est alors complètement déterminé par les conditions aux limites que nous adoptons :

$$\begin{aligned} C &\rightarrow C_0 && \text{pour } x \rightarrow -\infty \\ C &= 0 && \text{pour } x \geq 0 \end{aligned} \quad (17)$$

3.2.2. Cas de l'acide fort

En négligeant C_{OH} dans toute zone acide, l'électroneutralité conduit aux relations :

$$C_H = C_A \quad \text{et} \quad \frac{d C_H}{d x} = \frac{d C_A}{d x}$$

Compte tenu des relations (1), (3), (5), (7 bis), (13), (16) on aboutit à l'équation différentielle :

$$\frac{d C_A}{d x} = \frac{2F D_H C_0}{\delta} \frac{d^2 C_A}{d x^2}$$

en tenant compte du fait que :

$$v = u_A E_0 \quad \text{avec} \quad E_0 = \frac{\delta/F}{(u_H - u_A)C_0}$$

En vertu des conditions aux limites adoptées, l'expression analytique du profil de concentration est donc :

$$\begin{aligned} C = C_A = C_0 (1 - e^{\beta x}) & \quad \text{pour } x \leq 0 \\ C = C_A = 0 & \quad \text{pour } x \geq 0 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\beta = \frac{\delta}{2F D_H C_0}$$

Ce profil est de type exponentiel et ne dépend pas de la nature de l'acide fort. Il est fonction seulement de la concentration initiale en acide C_0 , de la densité de courant δ et du coefficient de diffusion du proton D_H . On obtient la même expression en remplaçant, dans les calculs, la relation (16) par la relation (15). On trouvera dans l'annexe (2) le détail des calculs. Les profils ne sont pratiquement pas modifiés si l'on suppose que la couche d'eau cathodique est en fait une couche d'acide très diluée, ce qui revient à poser comme nouvelle condition aux limites : $C = C_r \ll C_0$ pour $x \geq 0$

3.2.3. Cas de l'acide faible

Pour un acide HA dont la constante d'équilibre K_A n'est pas trop faible : $K_A \gg \sqrt{K_3}$, la concentration en anions A^- est donnée par l'expression classique :

$$C_A = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4 K_A C}}{2} \quad (19)$$

Les relations (1), (3), (3 ter), (13), (15), (19) conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y^2 - y_0^2}{\alpha y + \beta} \quad (20)$$

où :

$$y = \sqrt{K_A^2 + 4 K_A C}$$

$$\alpha = \frac{2FC_0 (D_H + D_A)}{\delta}$$

$$y_0 = \sqrt{K_A^2 + 4 K_A C_0}$$

$$\beta = \frac{2FC_0 (D_H - D_A)K_A}{\delta}$$

Cette équation se résout facilement à partir des conditions aux limites (17) et conduit à la solution :

$$x = A \ln \frac{y_0 - y}{2C_0} + B \ln \frac{y_0 + y}{2(K_A + C_0)} \quad (20 \text{ bis})$$

$$\text{avec } A = \frac{2FC_0}{\delta} \left(D_H - \frac{D_H - D_A}{2C_0 + K_A} C_0 \right) \quad \text{et} \quad B = \frac{2FC_0}{\delta} \left(D_A + \frac{D_H - D_A}{2C_0 + K_A} C_0 \right)$$

Le profil est de type exponentiel et ressemble à celui obtenu dans le cas d'un acide fort. Il dépend des mêmes paramètres δ , D_H , C_0 mais il est aussi fonction de la nature de l'acide par l'intermédiaire de D_A et K_A . La frontière est d'autant plus large que le courant est faible ou que la concentration C_0 est élevée. De plus, la largeur de la frontière croît avec la force de l'acide et lorsque K_A devient très grand ($K_A \gg 10 \text{ mole/l}$) on retrouve le profil obtenu dans le cas de l'acide fort. On montre facilement que pour $K_A \rightarrow \infty$ l'équation (20 bis) admet pour limite l'équation (18).

En remplaçant dans les calculs la relation (15) par la relation (16) on est conduit à résoudre une équation différentielle du second ordre :

$$z'' = \frac{-z' + \frac{F}{RT} E_0 \alpha_0 z + \frac{F K_A}{2RT} E_0 \alpha_0}{z + \frac{u_H K_A}{u_H - u_A}} z' \quad (21)$$

$$\text{où } z = C_A(x) \quad z' = \frac{dz}{dx} \quad z'' = \frac{d^2z}{dx^2}$$

E_0 et α_0 étant respectivement les valeurs initiales du champ électrique et du degré de dissociation de l'acide.

La résolution se fait par une méthode numérique pas à pas (méthode de Runge Kutta). Elle nécessite la connaissance d'un point expérimental (z_1, z_1' , avec $z_1' \neq 0$) mais conduit finalement au même profil de concentration.

Les figures (17) à (27) donnent les profils des frontières et leur variation en fonction de plusieurs paramètres pour les acides picrique et benzoïque (courbes en trait plein). Les profils ainsi tracés présentent une discontinuité mathématique au point $x = 0$ (point anguleux) qui tient aux conditions aux limites choisies et aux diverses simplifications admises. On trouvera, à ce sujet, dans l'annexe (3) le détail des calculs précédents.

Il a été démontré qu'il se forme, de façon analogue, dans le cas d'un mélange d'acides, plusieurs frontières qui séparent des zones homogènes. Au passage d'une telle région, un des acides disparaît tandis que chacun des autres subit une augmentation de concentration plus ou moins importante. Il y a donc deux types de frontières possibles pour le profil de concentration d'un acide: celles qui séparent une zone contenant l'acide d'une autre zone où il est absent et celles séparant deux zones où l'acide existe mais à des concentrations différentes. Dans le cas d'un mélange, pour chaque acide il y a une zone du premier type et, suivant le cas, zéro, une ou plusieurs zones du second type.

Pour l'étude théorique, les formules sont les mêmes que celles que nous avons déjà employées, cependant les conditions aux limites sont différentes. On obtient finalement un système comprenant plusieurs équations aux dérivées partielles qu'on ne sait pas résoudre. C'est pourquoi nous nous sommes contentés des résultats fournis par la méthode de simulation sur ordinateur. Les profils des diverses frontières d'un type donné ont même allure (Fig. 6 à 12). Les résultats montrent que l'épaisseur des frontières intermédiaires est, en général, plus grande que celle observée dans le cas d'un seul acide. Cette épaisseur est d'autant plus importante que le champ électrique et sa variation d'une zone à l'autre sont faibles. La structure d'une frontière dépend donc de la densité de courant δ , des concentrations, des mobilités ioniques et des forces respectives des divers acides en présence, ce qui est déjà le cas pour un seul acide. Cependant, pour un mélange, le problème est beaucoup plus complexe et ne conduit pas à des relations explicites. C'est pourquoi seul le calcul simulé sur ordinateur permet d'approcher la réalité physique.

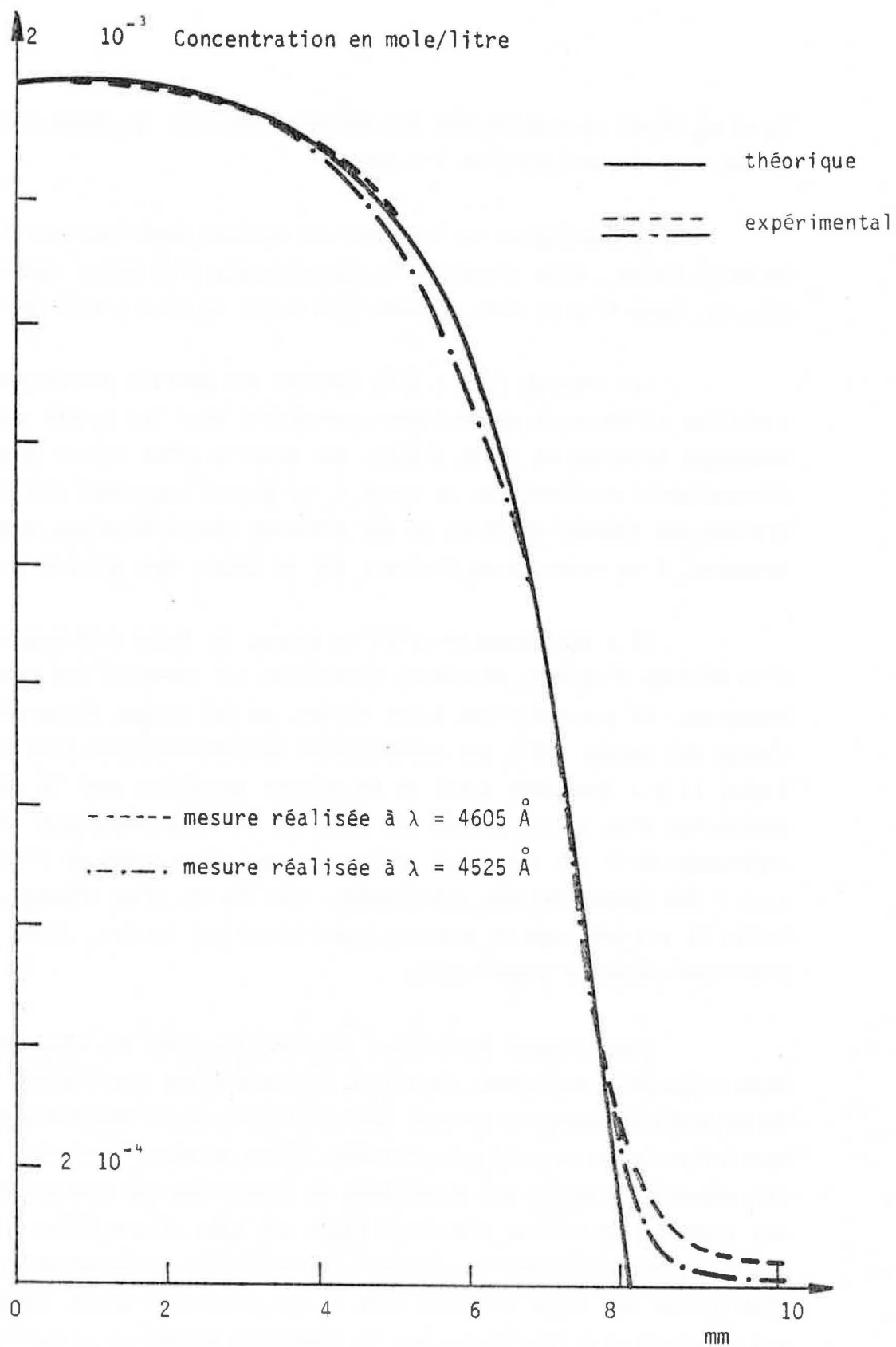


Figure 17

Profil de concentration de la zone frontière
Acide picrique

$$C_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\delta = 255 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_0 = 0,335 \text{ V/cm}$$

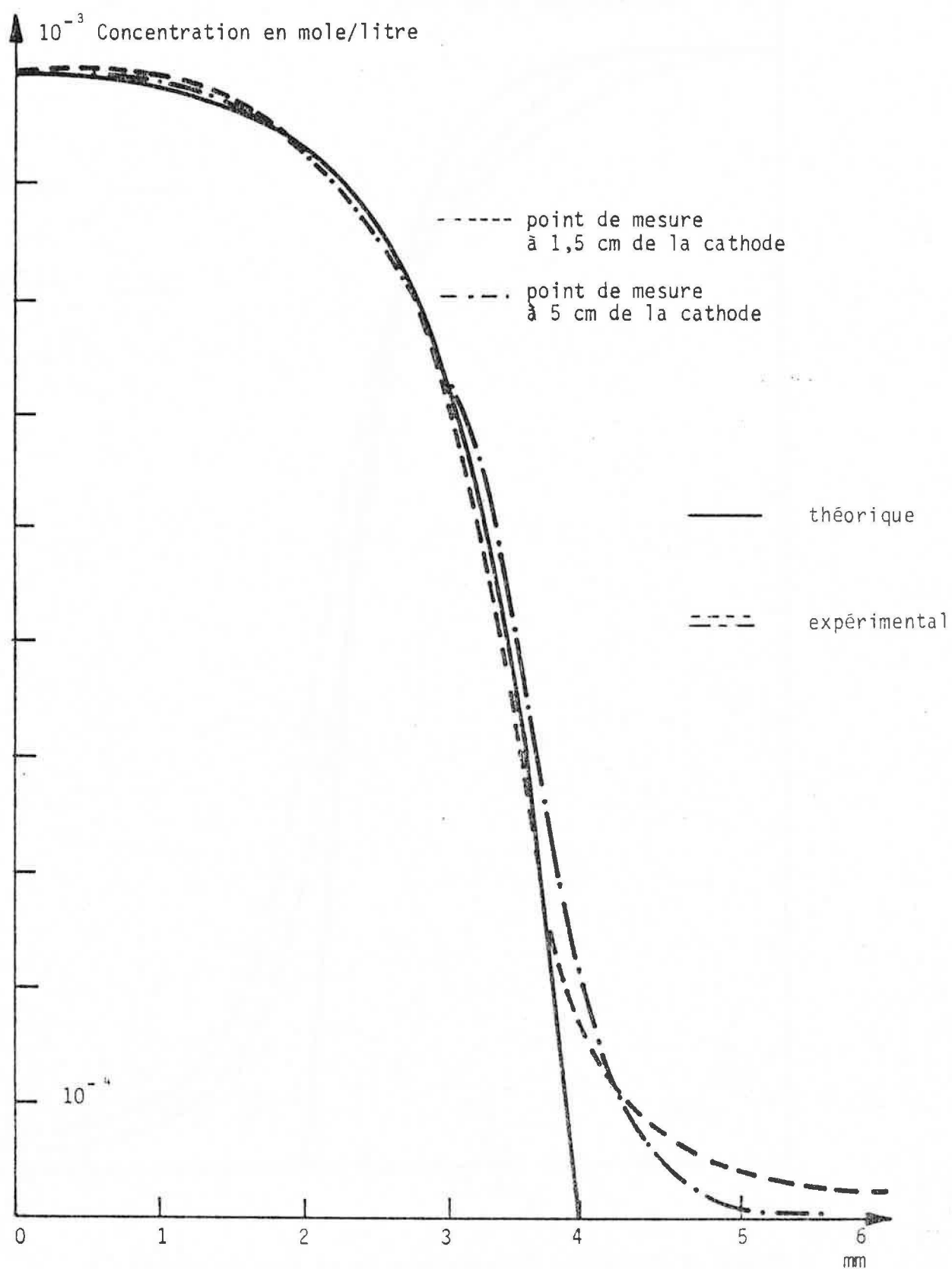


Figure 18 Profil de concentration de la zone frontière

Acide picrique

$$C_0 = 1.10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\delta = 255 \quad \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_0 = 0,671 \text{ V/cm}$$

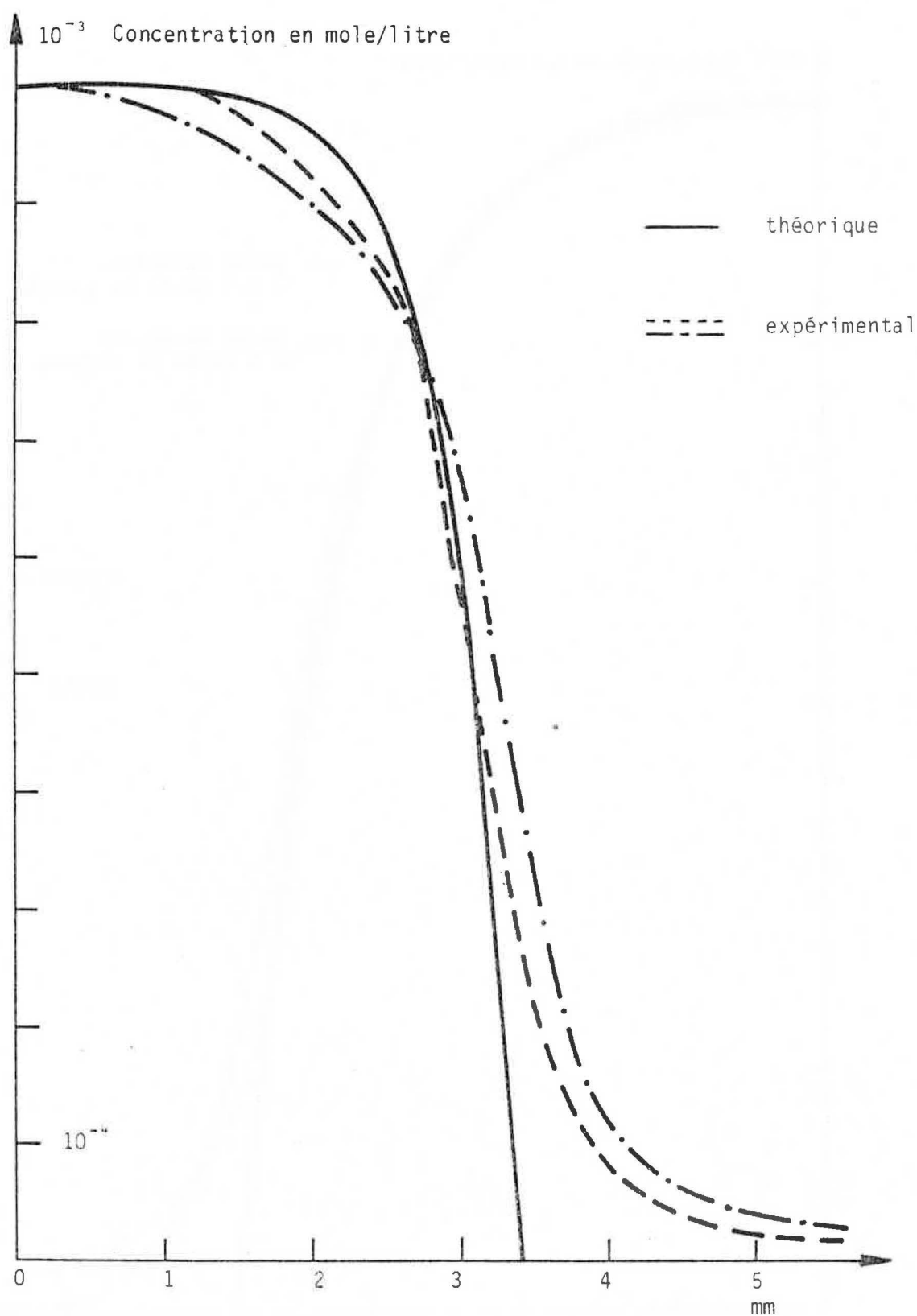


Figure 19 Profil de concentration de la zone frontière

Acide picrique

$$C_0 = 1.10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\delta = 434 \text{ A/cm}^2$$

$$E_0 = 1,14 \text{ V/cm}$$

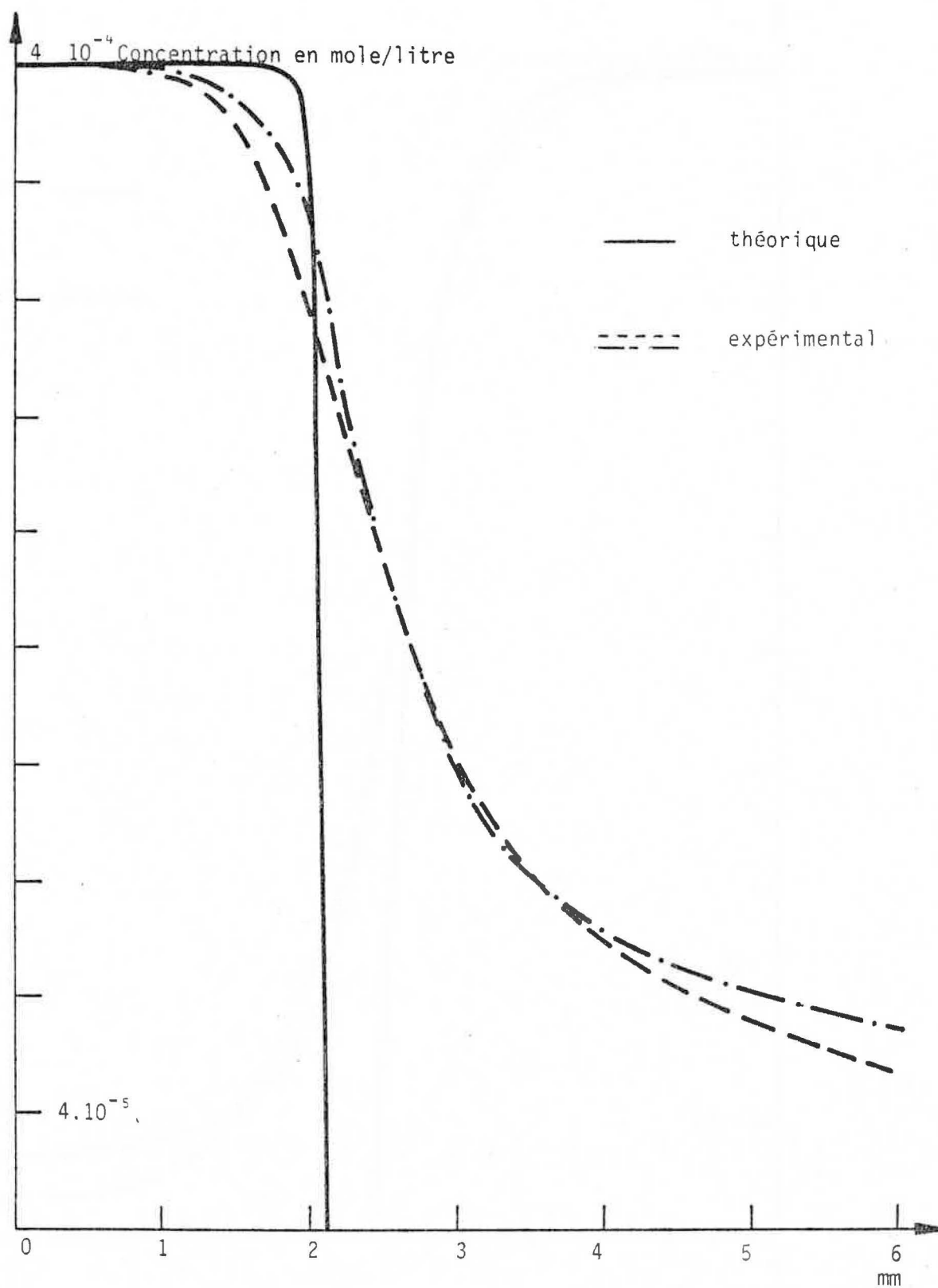


Figure 20 Profil de concentration de la zone frontière

Acide picrique

$$C_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$\delta = 1275 \text{ A/cm}^2$$

$$E_0 = 8,39 \text{ V/cm}$$

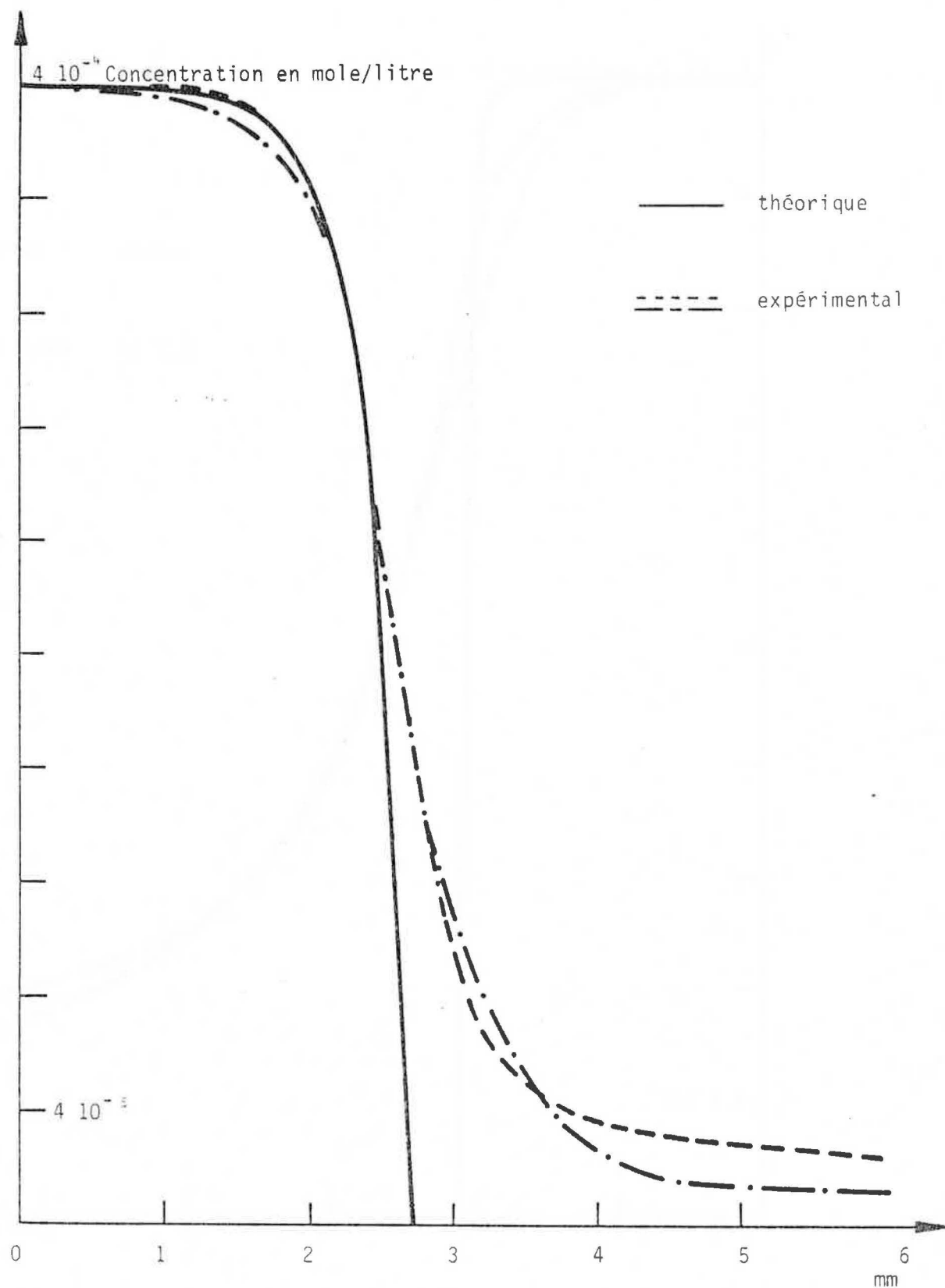


Figure 21 : Profil de concentration de la zone frontière

Acide picrique

$$C_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$j = 255 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_0 = 1,68 \text{ V/Cm}$$

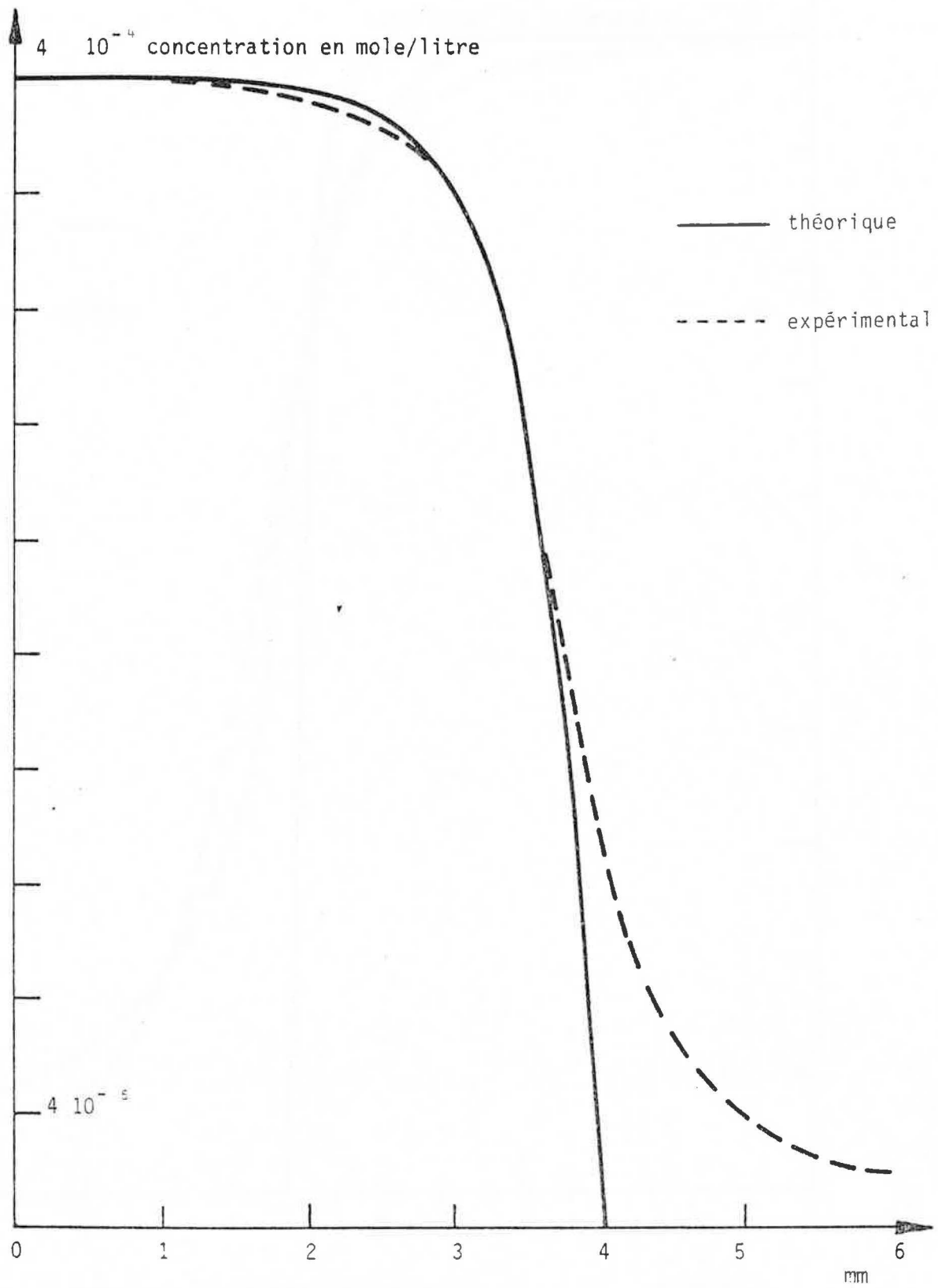


Figure 22 Profil de concentration de la zone frontière

Acide picrique

$$C_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$\delta = 163 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_0 = 1,07 \text{ V/cm}$$

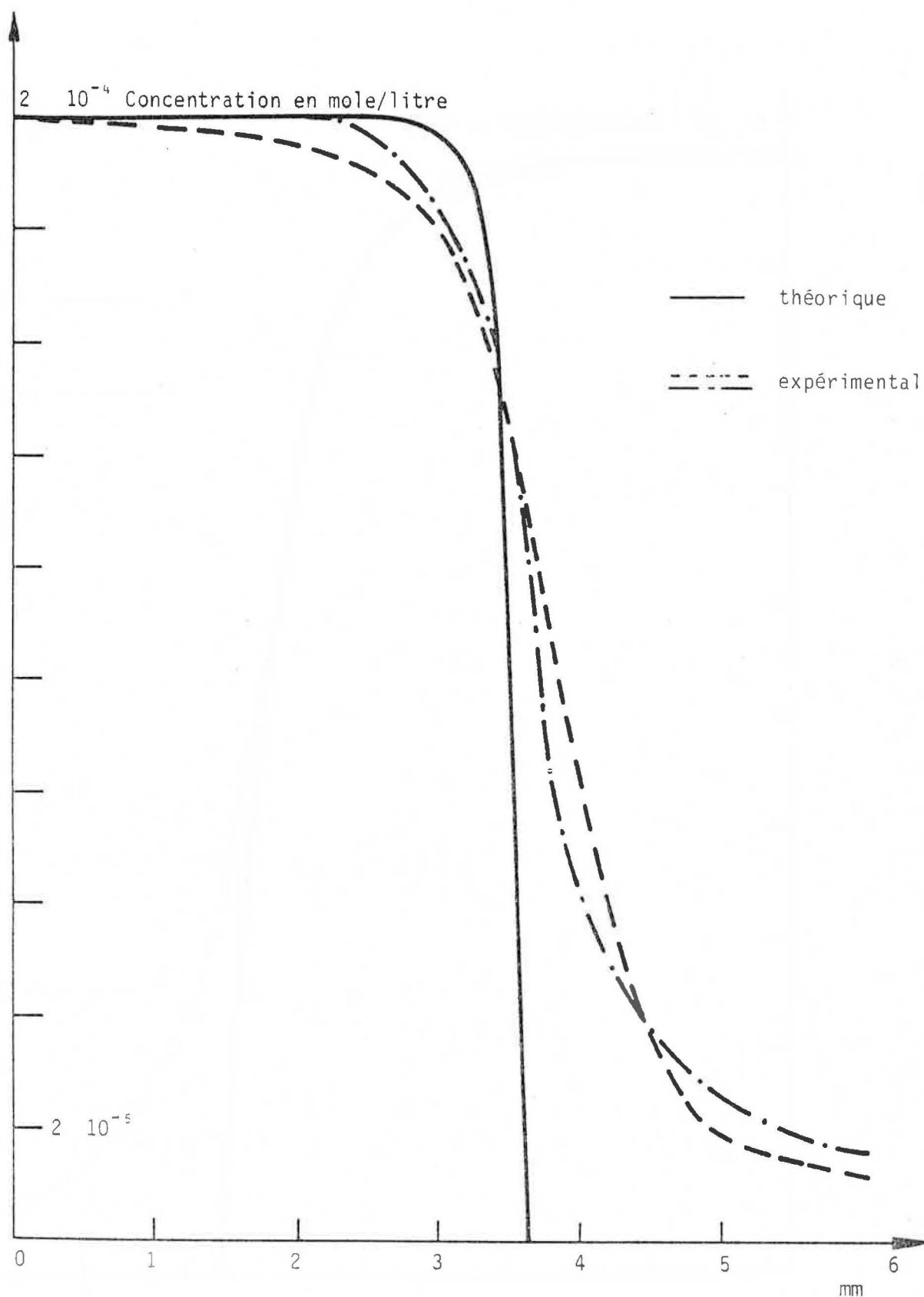


Figure 23 : Profil de concentration de la zone frontière
Acide picrique

$$C_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$\phi = 255 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_0 = 3,35 \text{ V/cm}$$

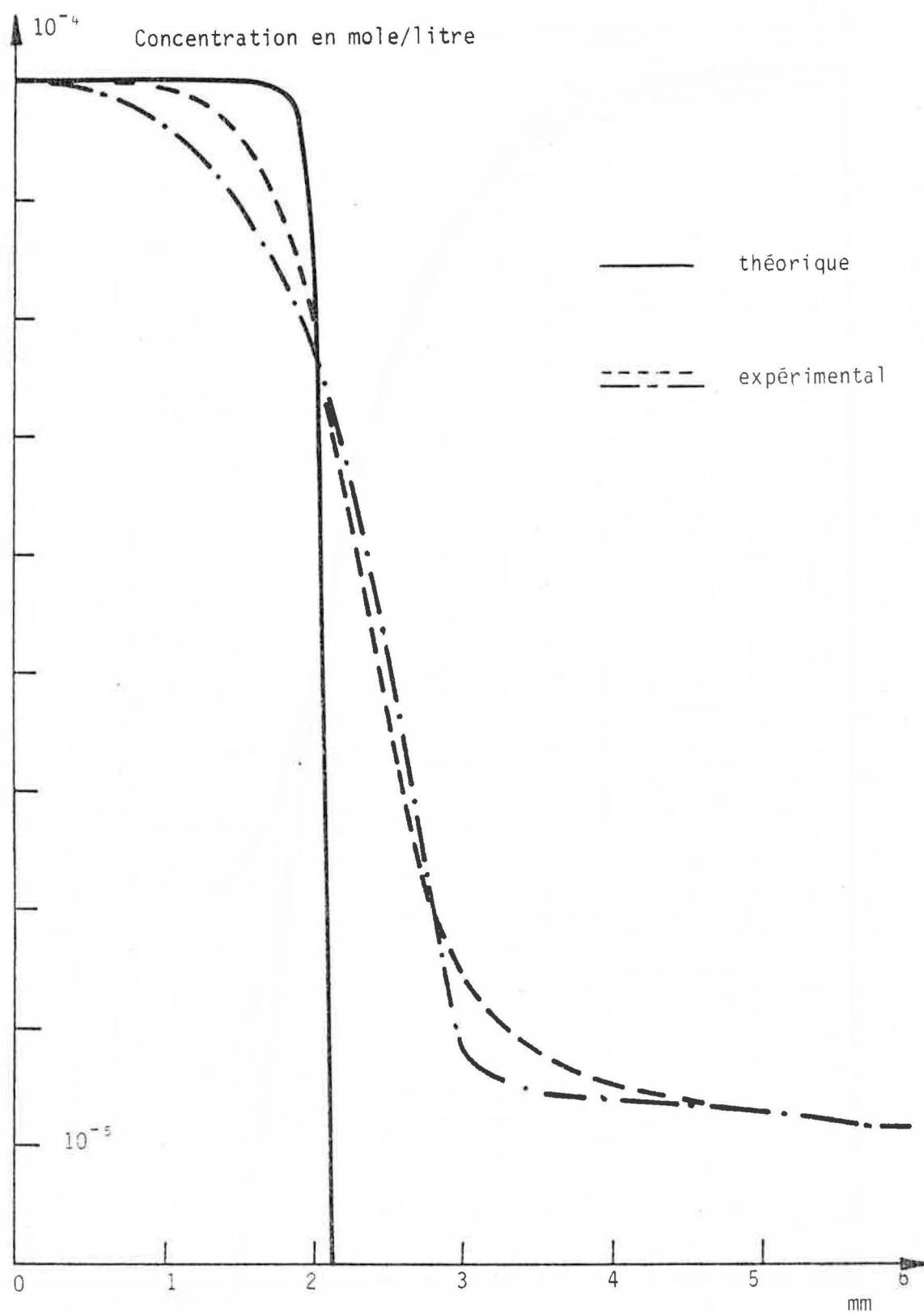


Figure 24 Profil de concentration de la zone frontière
Acide picrique

$$C_0 = 1.10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$j = 255 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_0 = 6,71 \text{ V/cm}$$

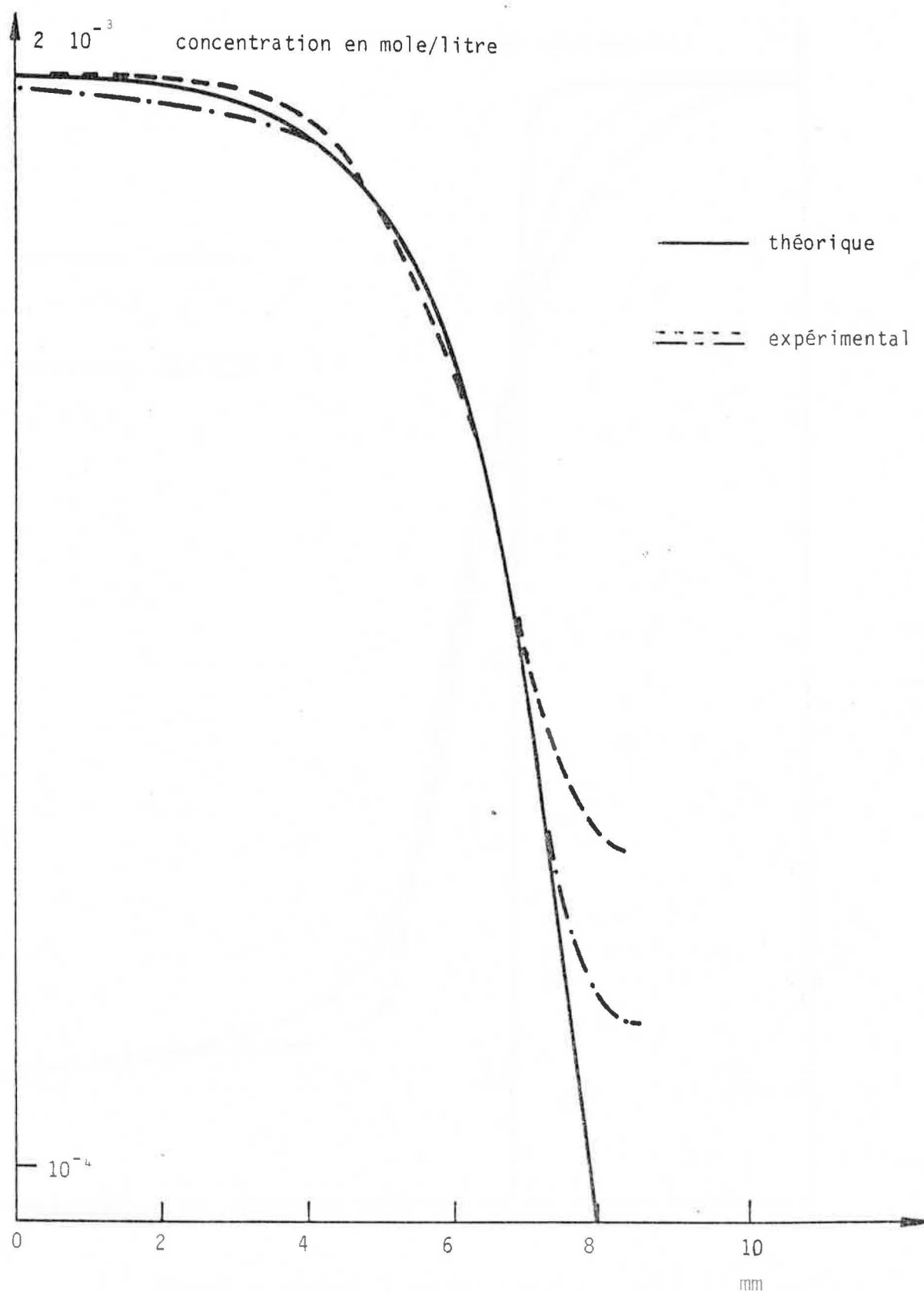


Figure 25

Profil de concentration de la zone frontière : Acide benzoïque

$$C_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$j = 163 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_0 = 1,59 \text{ V/cm}$$

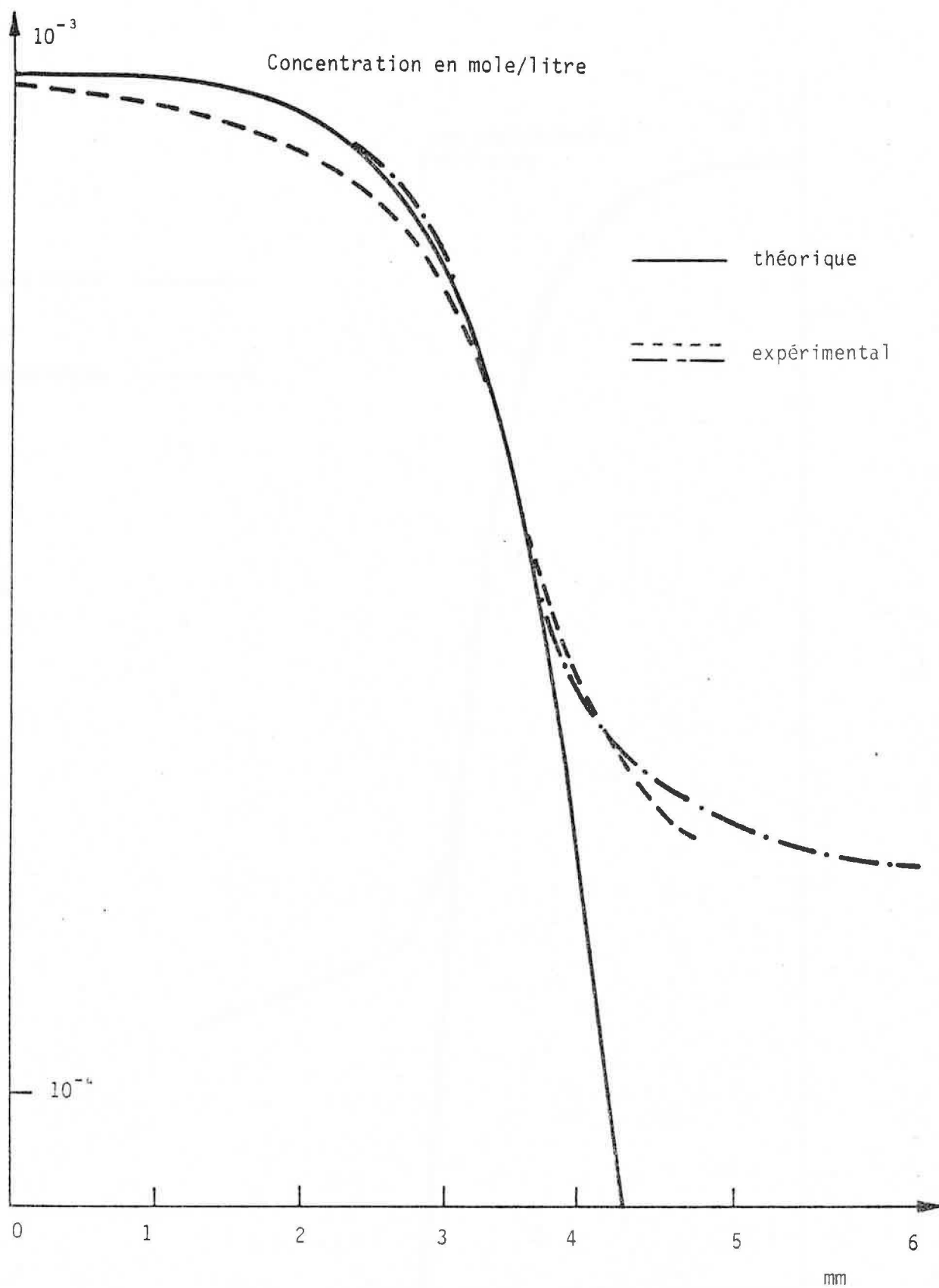


Figure 26

Profil de concentration de la zone frontière : Acide benzoïque

$$C_0 = 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\delta = 163 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_0 = 2,33 \text{ V/cm}$$

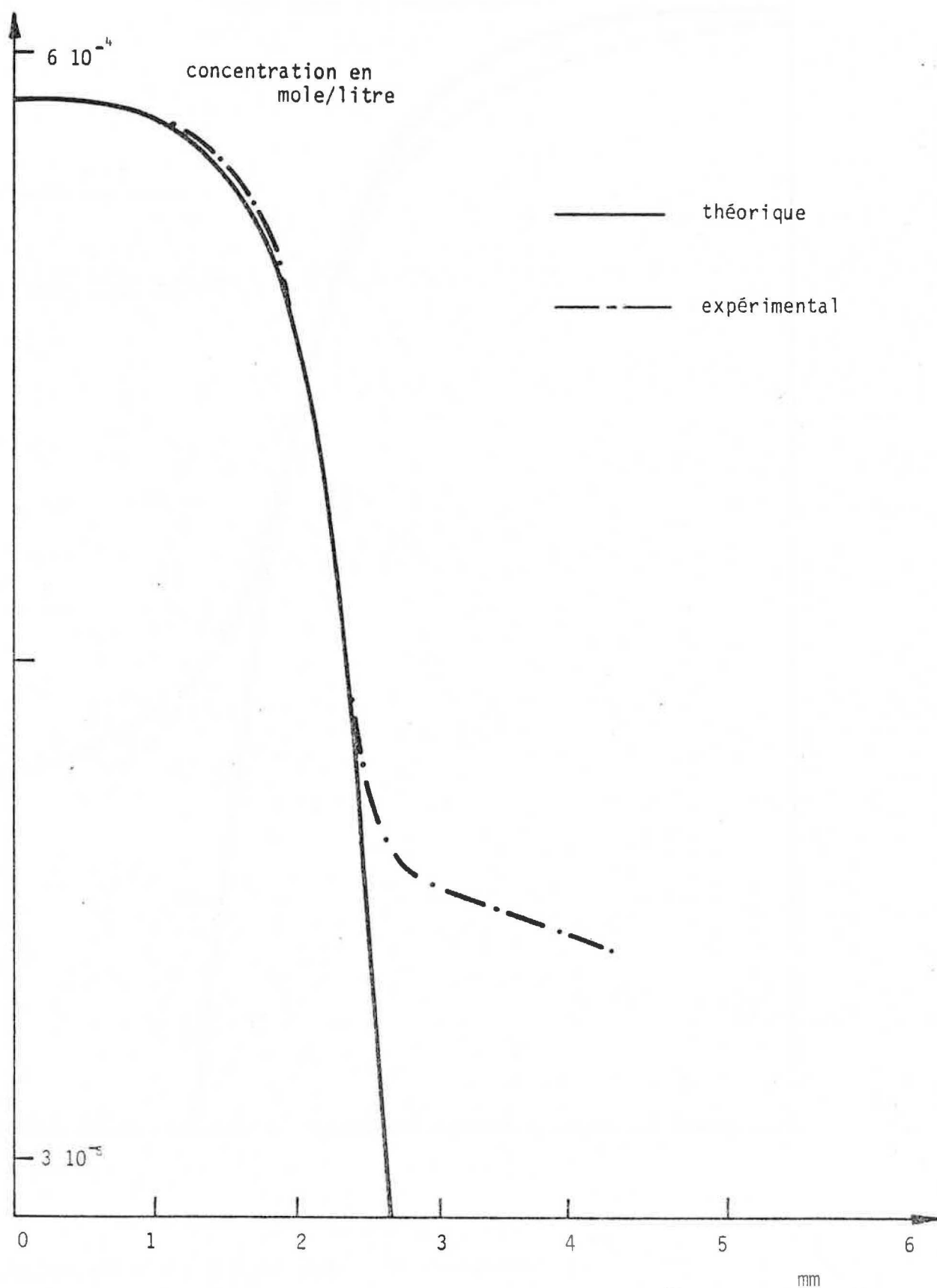


Figure 27

Profil de concentration de la zone frontière : Acide benzoïque
 $C_0 = 6 \cdot 10^{-4}$ mole/l $E_0 = 3,12$ V/cm $\delta = 163 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

3.3. ETUDE DES PALIERS DE SURCONCENTRATION

Les surconcentrations observées lorsqu'on applique un courant constant à un mélange d'acides résultent des différences de mobilité des anions en présence. Leurs valeurs sont reliées de façon simple aux concentrations initiales de dilution et aux mobilités anioniques. Dans le cas d'un mélange de deux acides, on établit aisément une relation analytique. S'il y a plus de deux acides la relation n'est plus tout à fait exacte mais elle permet de prévoir, avec une très bonne approximation, les valeurs de certaines surconcentrations.

3.3.1. Mélange de deux acides

Un bilan matière sur la zone de surconcentration (Fig. 28) permet d'obtenir une relation simple. Les acides HA et HB sont dissous initialement aux concentrations C_0 et C'_0 . Leurs degrés de dissociation respectifs sont alors α_A^0 et α_B^0 et le champ électrique a pour valeur d'après (3 ter) :

$$E_0 = \frac{\delta / F}{(u_H - u_A) \alpha_A^0 C_0 + (u_H - u_B) \alpha_B^0 C'_0}$$

Appelons HB l'acide qui subit la surconcentration C'_1 dans la zone intermédiaire homogène où son degré de dissociation est α_B^1 . Le champ électrique dans cette zone vaut :

$$E_1 = \frac{\delta / F}{(u_H - u_B) \alpha_B^1 C'_1}$$

Les vitesses des frontières limitant la zone intermédiaire sont données par (14) :

$$\begin{aligned} v_0 &= \alpha_A^0 u_A E_0 && \text{frontière mélange-zone surconcentrée} \\ v_1 &= \alpha_B^1 u_B E_1 && \text{frontière zone surconcentrée-eau pure} \end{aligned}$$

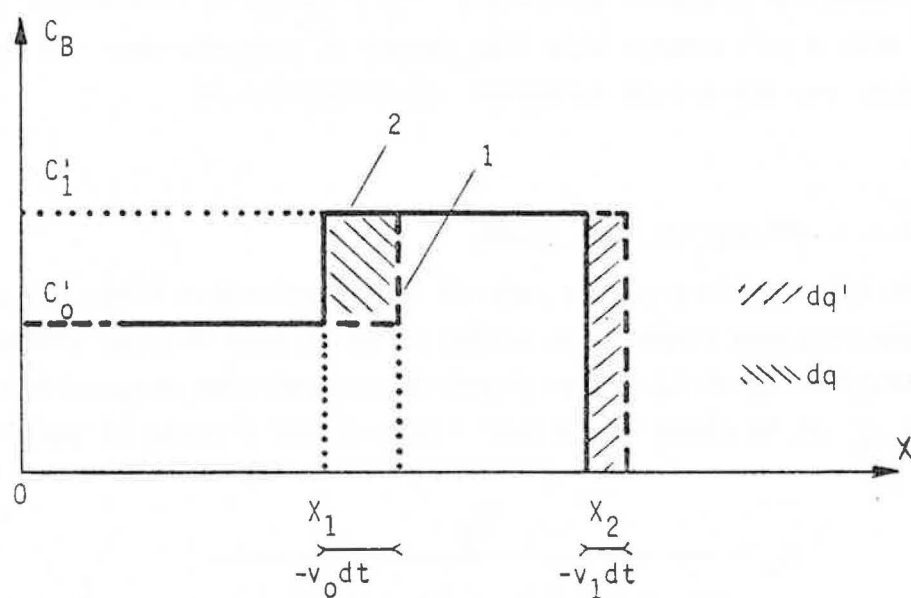


Figure 28

Calcul de la surconcentration (cas de 2 acides)

Soient X_1 et X_2 ($X_2 > X_1$) les abscisses des deux frontières à l'instant $t + dt$ (Fig. 28). A l'instant t les frontières étaient aux abscisses respectives $X_1 - v_0 dt$ et $X_2 - v_1 dt$.

La quantité d'acide HB entre les plans d'abscisses X_1 et X_2 s'est accrue entre t et $t + dt$ de :

$$dq = (C_1' - C_0') (-v_0 dt).S \quad dq > 0$$

Le flux entrant entre t et $t + dt$ à travers le plan d'abscisse X_2 correspond à un apport :

$$dq' = -J_B^1 S dt = -u_B \alpha_1' C_1' E_1 .S.dt \quad dq' > 0$$

Le flux sortant entre t et $t + dt$ à travers le plan d'abscisse X_1 correspond à un départ :

$$dq'' = -J_B^0 S dt = -u_B \alpha_0' C_0' E_0 S.dt \quad dq'' > 0$$

Le bilan matière s'écrit donc :

$$dq = dq' - dq''$$

ce qui donne :

$$\boxed{C_1' = \frac{u_B(u_H - u_A)}{u_A(u_H - u_B)} C_0 + C_0'} \quad (22)$$

La surconcentration ne dépend donc que des concentrations initiales et des mobilités électriques des espèces chargées en présence : H^+ , A^- et B^- .

Cette formule est à rapprocher de la fonction de régulation de KOHLRAUSCH (14) à laquelle elle s'apparente. La différence tient au fait que dans notre cas les conditions aux limites sont différentes.

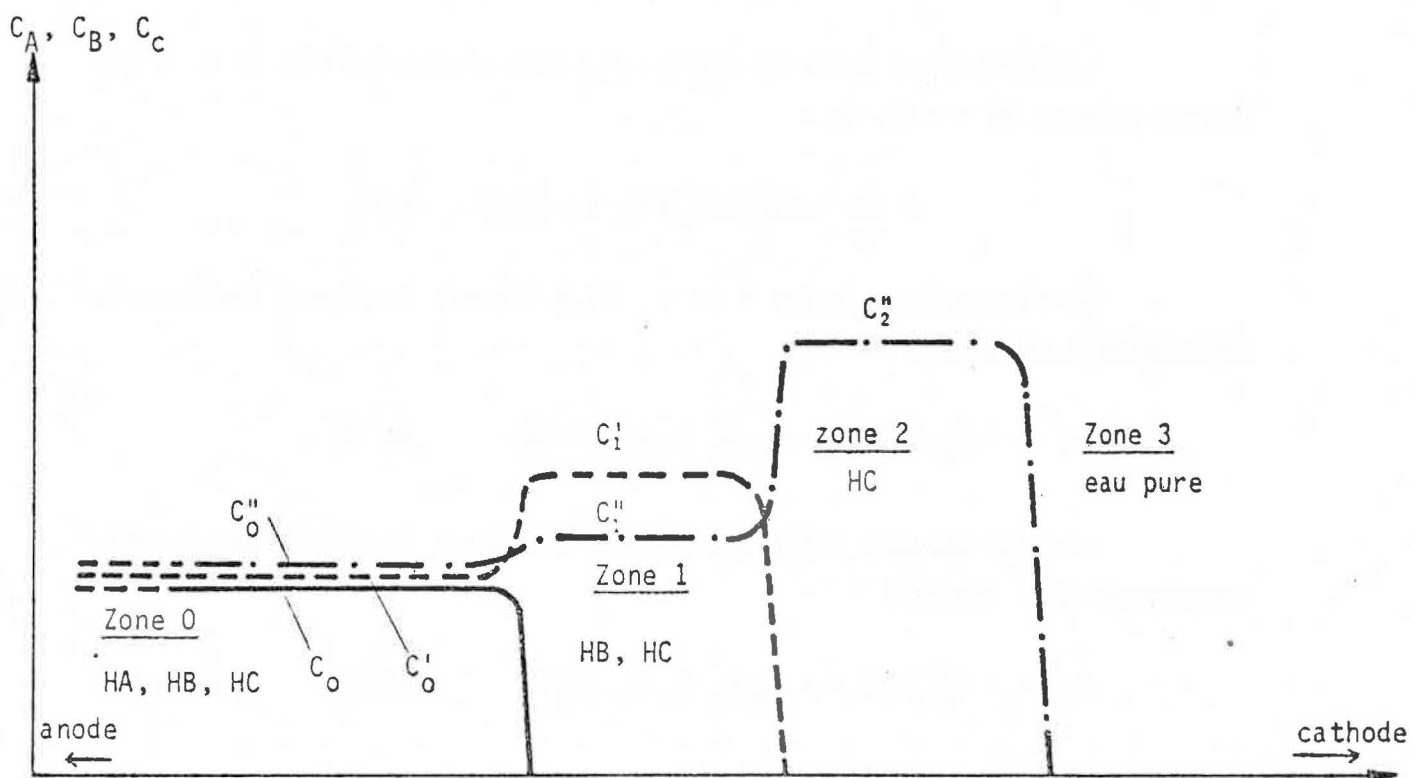


Figure 29

Profil de concentrations d'un mélange de trois acides
HA, HB, HC

Le tableau suivant montre le bon accord entre les valeurs de surconcentration obtenues par simulation sur ordinateur et celles calculées à l'aide de la formule (22). La méthode de résolution numérique nous donne donc une très bonne approximation de ce phénomène.

HA	HB	C_0 (HA) ($10^{-3}M$)	C_0' (HB) ($10^{-3}M$)	C_1 (HB) ($10^{-3}M$) ordinateur	C_1 (HB) ($10^{-3}M$) formule (22)
HCl	HPi (Pi=ion picrate)	1	1	1,419	1,430
		1	0,3	0,730	0,743
		1	0,1	0,535	0,550
		0,3	1	1,124	1,127
		0,1	1	1,041	1,042
HCOOH	CH ₃ COOH	1	1	1,780	1,784
		1	0,3	1,083	1,088
		0,3	1	1,232	1,233
HCl	C ₆ H ₅ COOH	3	3	4,36	4,47
		3	1	2,33	2,48
		3	0,3	1,61	1,72
		1	3	3,46	3,48
		1	1	1,46	1,48
		1	0,3	0,750	0,782
		0,3	1	1,137	1,141

3.3.2. Mélange de N acides

Nous avons vu que l'application d'un courant électrique constant à un mélange de trois acides conduit, après une phase transitoire, à la formation de quatre zones homogènes séparées par trois frontières mobiles qui se déplacent, par translation, à vitesse constante. Nous noterons (Fig. 29) :

"0" la zone anodique qui contient les acides HA, HB, HC aux concentrations initiales respectives C_0 , C_0' , C_0'' .

"1" la zone qui contient les acides HB et HC aux concentrations respectives $C_1' > C_0'$ et $C_1'' > C_0''$.

"2" la zone qui contient l'acide HC à la concentration $C_2'' > C_1''$.

A partir des valeurs apportées par la simulation sur ordinateur nous avons essayé de relier entre elles ces diverses concentrations. Le détail des calculs se trouve en annexe (4). Nous rappellerons ici simplement les résultats.

Lorsqu'on applique un courant électrique constant à un mélange de trois acides, la dernière surconcentration C_2'' est reliée aux concentrations initiales par la relation :

$$C_2'' = \frac{u_C}{u_A} \frac{u_H - u_A}{u_H - u_C} C_0 + \frac{u_C}{u_B} \frac{u_H - u_B}{u_H - u_C} C_0' + C_0'' \quad (23)$$

et aux surconcentrations intermédiaires par la relation :

$$C_2'' = \frac{u_C}{u_B} \frac{u_H - u_B}{u_H - u_C} C_1' + C_1'' \quad (22 \text{ bis})$$

Cette dernière relation n'a rien de surprenant car dans les zones concernées on est ramené à un mélange de deux acides auquel s'applique la relation (22). Malheureusement, on ne peut en déduire C_1' et C_1'' car il manque pour cela une troisième relation et seule la simulation sur ordinateur apporte une réponse à la fois complète et sûre.

3.4. CLASSEMENT DES ACIDES. REPARTITION DES CHAMPS ELECTRIQUES ET STABILITE DES FRONTIERES.

Les résultats précédents nous permettent d'établir un critère indiquant dans quel ordre les acides se classent, autrement dit dans quel ordre ils disparaissent quand on franchit les diverses frontières en allant de l'anode à la cathode. Le calcul des surconcentrations nous permet aussi de comparer entre eux les champs électriques dans les diverses zones. Nous en déduisons que les frontières qui les séparent sont nécessairement stables.

3.4.1. Classement des acides

Les calculs numériques sur ordinateur montrent (Fig. 6 à 12) que le champ électrique est constant dans chaque zone sauf au voisinage des électrodes. Chaque acide, dans une zone donnée, où règne le champ électrique E , se déplace à la vitesse apparente :

$$v_i = u_i \alpha_i E$$

L'acide le plus rapide est donc celui qui présente le produit $u_i \alpha_i$ le plus élevé. Ce raisonnement s'applique pour toutes les zones et permet de savoir dans quel ordre les acides se classent. Il faut remarquer que α_i est fonction de tous les C_j et K_j comme le montre l'étude des mélanges d'acides chloracétiques qu'on trouvera en annexe (5). On ne peut donc pas énoncer de règles générales sauf pour quelques cas simples : Ainsi, pour un mélange d'acides forts, ceux-ci se classent dans l'ordre décroissant de leurs mobilités électriques ($\alpha_i = 1$), d'autre part, pour un mélange d'acides forts et faibles, compte tenu des valeurs voisines des mobilités anioniques, ce sont les acides forts qui sont, dans la majorité des cas, les plus rapides.

3.4.2. Répartition des champs électriques et stabilité des frontières

La simulation sur ordinateur montre encore que les paliers successifs, observés dans la répartition du champ électrique, ont des valeurs croissantes quand on va de l'anode à la cathode. Ce résultat général peut se démontrer facilement dans le cas de deux acides HA et HB. Dans ce cas, en effet, le champ électrique dans la zone "0" où les deux acides sont présents a pour valeur :

$$E_0 = \frac{\delta/F}{(u_H - u_A)\alpha_0 C_0 + (u_H - u_B)\alpha'_0 C'_0}$$

et la vitesse apparente de l'acide HA est :

$$v_0 = \alpha_0 u_A E_0$$

alors que celle de l'acide HB est :

$$v'_0 = \alpha'_0 u_B E_0$$

L'acide HA disparaît le premier, ce qui revient à dire que $v_0 > v_0'$ ou $|\alpha_0 u_A| > |\alpha_0' u_B|$.

Dans la zone "1" l'acide HB, seul, est à la concentration C_1' donnée par :

$$C_1' = \frac{u_B}{u_A} \frac{u_H - u_A}{u_H - u_B} C_0 + C_0'$$

et sa vitesse apparente est :

$$v_1' = \alpha_1' u_B E_1$$

où le champ électrique E_1 est donné par :

$$E_1 = \frac{\delta/F}{(u_H - u_B) \alpha_1' C_1'}$$

De ces relations on déduit sans peine les inégalités suivantes :

$$E_1 > E_0 \quad (24)$$

$$|v_0| > |v_1'| > |v_0'| \quad (25)$$

D'autre part, dans la colonne d'eau pure cathodique, on a :

$$C_H = C_{OH} = \sqrt{K_e}$$

Par conséquent, le champ électrique E_2 dans cette zone a pour valeur :

$$E_2 = \frac{\delta/F}{(u_H - u_{OH}) \sqrt{K_e}}$$

et puisque : $C_0, C_0', C_1' \gg \sqrt{K_e}$ et $u_H - u_{OH} \approx u_H - u_B$

on en déduit : $E_2 > E_1$ (26)

Les relations (24) et (26) démontrent bien, pour les champs électriques, dans le cas de deux acides, les résultats précédents.

Nous pouvons en déduire que les frontières sont stables. Elles ne peuvent pas, en effet, se rattraper car $|v_0| > |v'_1|$ d'après (25). Si un ion A^- est en retard dans la zone "1", sa vitesse individuelle est alors $v = u_A E_1 > \alpha_0 u_A E_0 = v_0$ d'après (24). Cet ion rattrape donc la frontière, ce qui assure sa stabilité. Le même raisonnement s'applique pour un ion B en retard par rapport à sa propre frontière.

3.5. EPURATION D'UN SOLVANT NON AQUEUX

Les calculs théoriques sur ordinateur montrent, dans le cas d'un système diphasé eau-benzène pour lequel l'acide dissous est initialement en équilibre de partage, qu'on assiste à l'épuration progressive du benzène et à la formation, dans l'eau, d'une frontière, au niveau cathodique, près de l'interface. Nous précisons ici, au moyen d'hypothèses simples, la vitesse de cette épuration.

Considérons une section du tube au voisinage de l'interface dans l'eau. Le courant à travers ce plan est la somme du flux des cations H^+ dont le nombre de transport est t^+ et du flux des anions A^- dont le nombre de transport est t^- . La zone étant toujours acide, on peut négliger la contribution des anions OH^- au transport électrique. On a donc :

$$I = I_A + I_H = t^- I + t^+ I$$

Au temps $t = 0$ le benzène contient, dans un volume V_B^0 , de l'acide à la concentration C_B^0 , ce qui correspond à une charge électrique à déplacer :

$$Q_A^{\text{elect.}} = F C_B^0 V_B^0$$

Seule la fraction $I_A = t^- I$ du courant I constant sert à éloigner l'acide de l'interface après transfert. Au bout d'un temps τ , la charge électrique ainsi déplacée sera :

$$Q_A^{\text{eff}} = t^- I \tau$$

Le taux d'extraction défini par :

$$\eta = \frac{C_B^o - C_B^r}{C_B^o} = \frac{\text{quantité d'acide transféré}}{\text{quantité d'acide initiale}} \quad (27)$$

où C_B^r est la concentration résiduelle dans le benzène au temps τ , est donc proportionnel en première approximation, au temps de passage du courant :

*si on admet être
tjs à l'équilibre de
partage*

$$\eta \approx \frac{Q_A^{\text{eff}}}{Q_A^{\text{elec}}} = \frac{t^- \cdot I}{F C_B^o V_B^o} \cdot \tau \quad (28)$$

On tracera, par conséquent, les courbes donnant η en fonction du paramètre :

$$X = \frac{Q_A^{\text{eff}}}{Q_A^{\text{elec}}} \quad (29)$$

Ainsi, dans le cas d'un comportement idéal, ce seront pratiquement des droites confondues avec la première bissectrice et limitées à l'intervalle $0 \leq X \leq 1$.

En pratique, les calculs sur ordinateur conduisent aux courbes théoriques en pointillé de la figure (30) ou (31). Elles ne sont pas confondues totalement avec la première bissectrice. L'écart s'explique tout naturellement. En effet si le courant $t^- I$ servait exclusivement à accroître le transfert à l'interface, la concentration dans la phase aqueuse ^{se} serait constante. La figure (13) nous montre que ce n'est pas le cas et l'appauvrissement progressif de la phase aqueuse explique la différence observée.

Ainsi, ce schéma montre que le rendement du processus d'extraction est lié directement au nombre de transport de l'anion. Donc toute méthode physico-chimique permettant d'accroître l'importance relative de ce nombre augmentera le rendement et accélèrera la formation de la frontière.

Nous avons donc montré quels phénomènes caractéristiques accompagnaient l'application d'un courant électrique constant à un milieu homogène ou à un système diphasé contenant un ou plusieurs monoacides. Nous avons établi, en

particulier, un modèle qui permet de prévoir par calcul numérique le comportement de la solution. Enfin, nous avons précisé un certain nombre de propriétés relatives aux systèmes analysés. Il nous faut maintenant tester la validité de ces résultats théoriques à l'aide de vérifications expérimentales. C'est l'objet de la seconde partie où, après avoir décrit nos méthodes de mesure et le matériel utilisé, nous exposons successivement les résultats obtenus dans les divers cas étudiés.

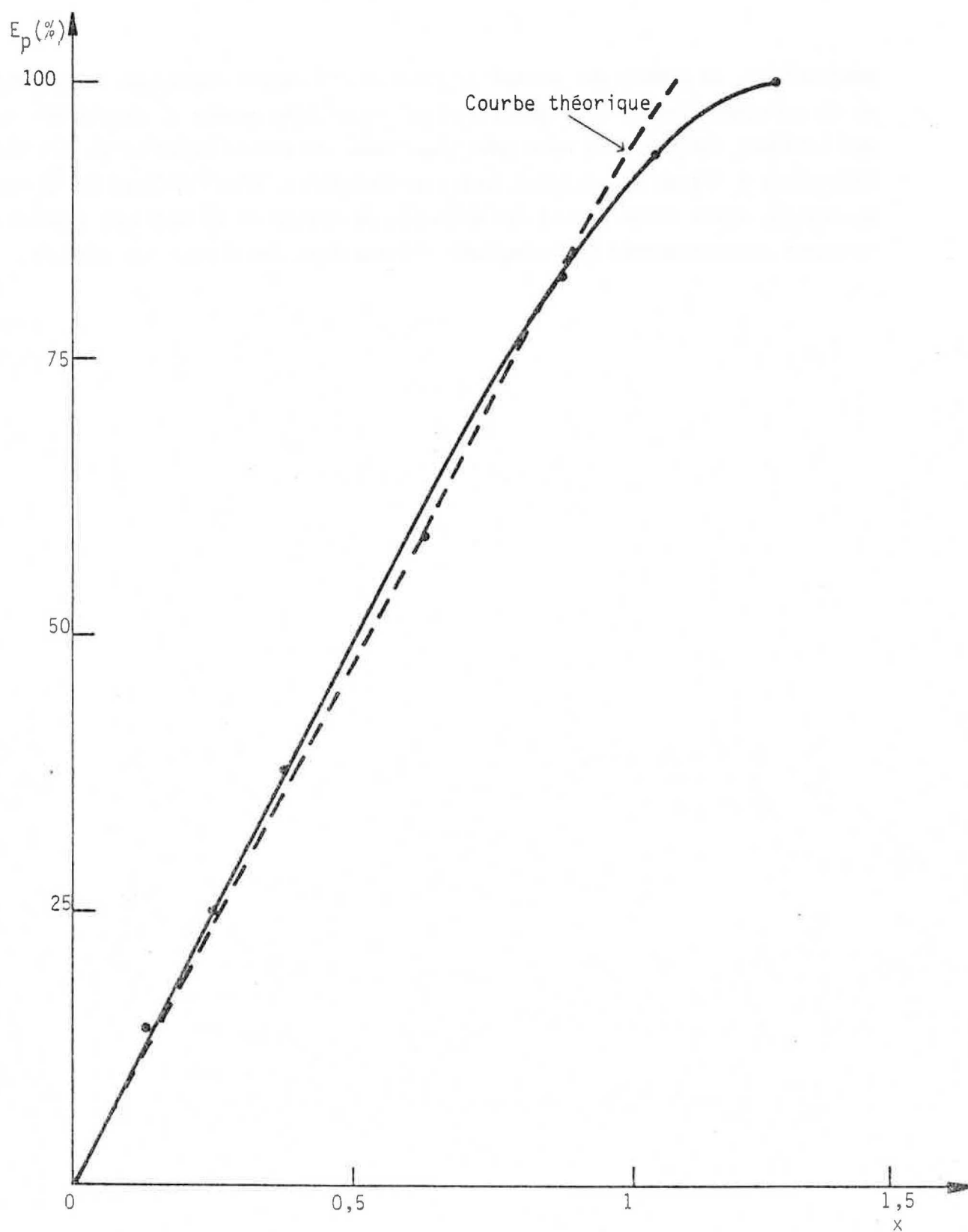


Figure 30

Epuration du benzène en fonction du courant
passé (cas de l'acide picrique)

$$Q_B^2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

$$j = 4 \text{ mA/cm}^2$$

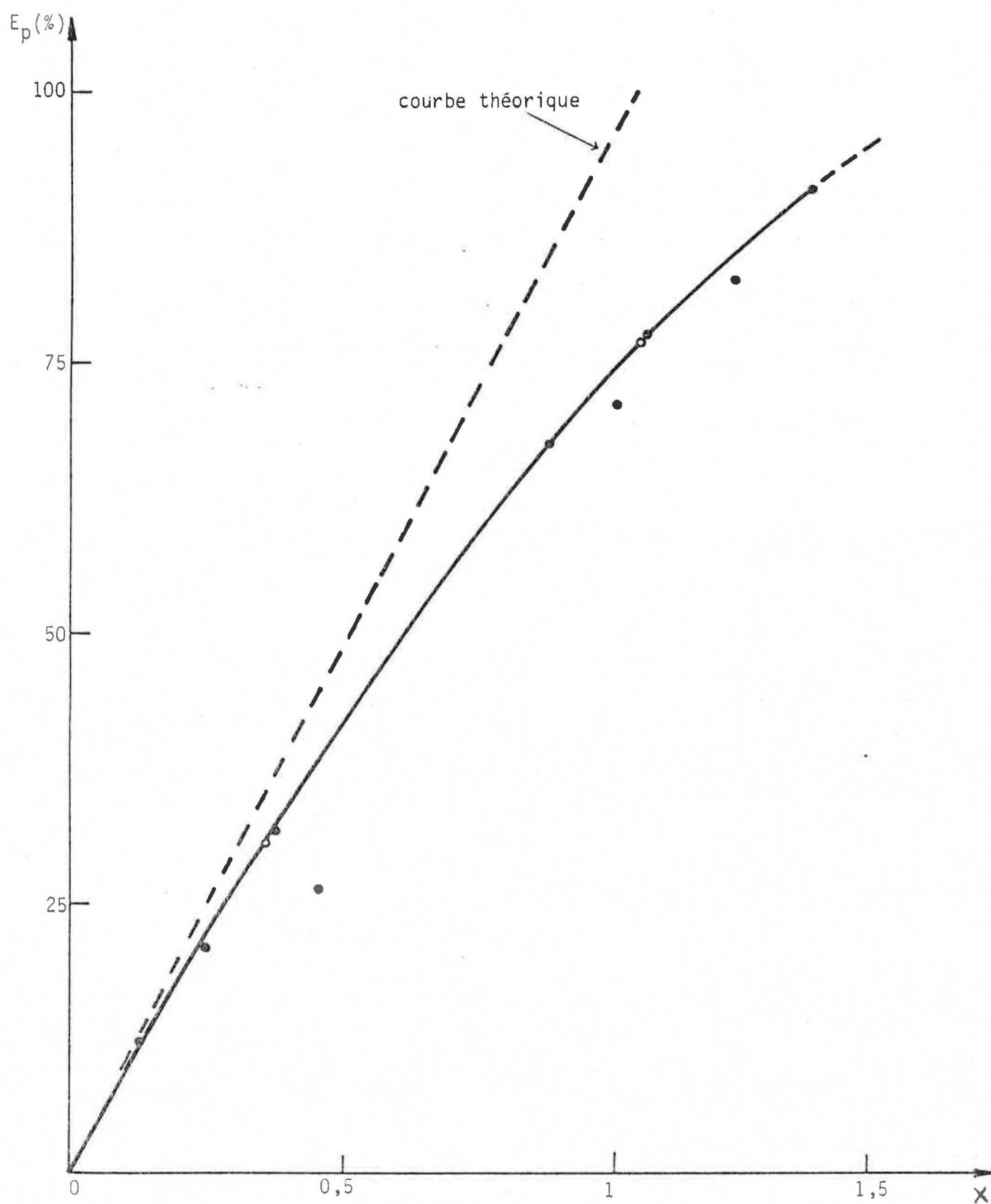


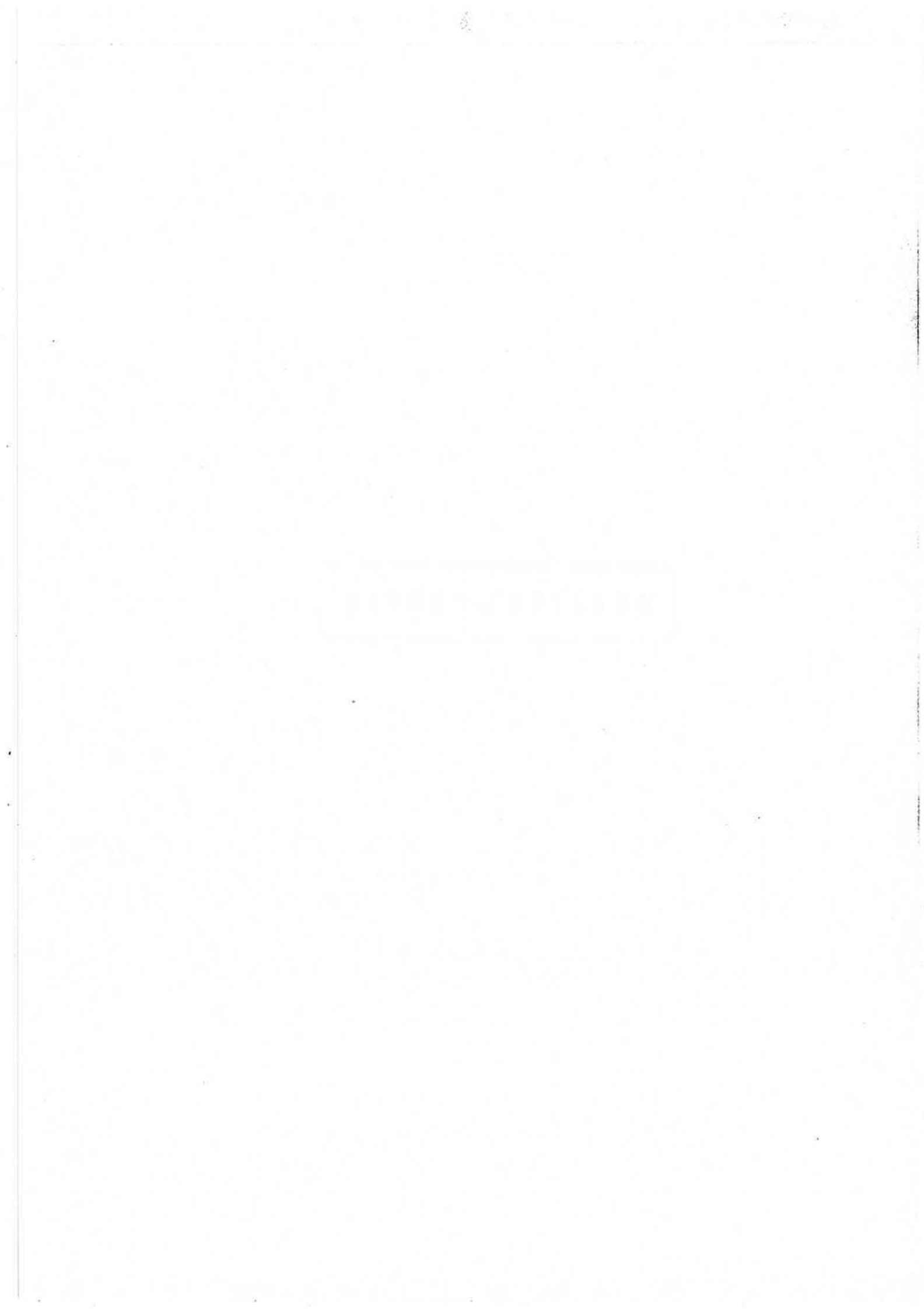
Figure 31

Epuration du benzène en fonction du courant
passé (cas de l'acide benzoïque)

$$Q_B^0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\delta = 4 \text{ m A/cm}^2$$

DEUXIEME PARTIE



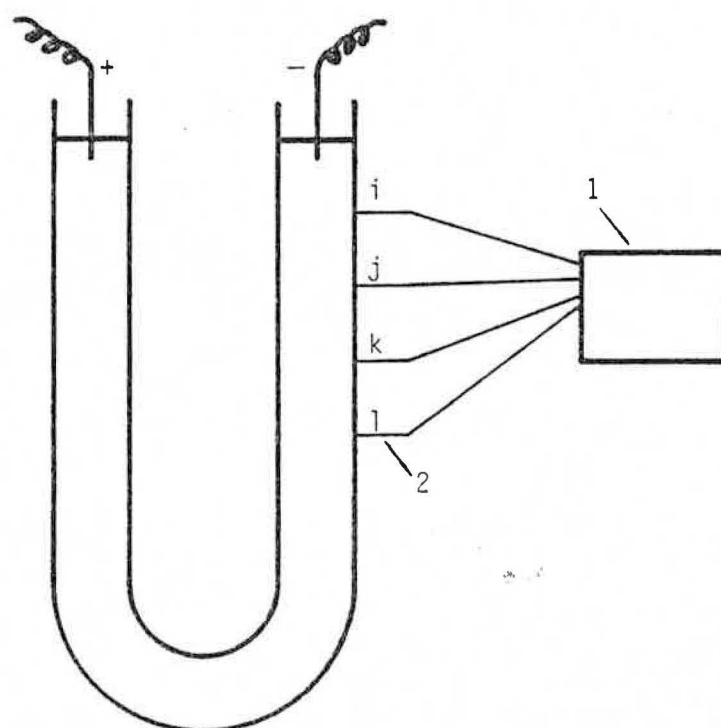


Figure 32

Tube expérimental
équipé pour la méthode
des sondes

1 Voltmètre électronique à haute impédance

2 Sondes de platine

DEUXIEME PARTIE

I PRINCIPLE DES MESURES

La vérification expérimentale des résultats théoriques établis dans la première partie repose essentiellement sur la détermination des profils de concentration en soluté le long du tube expérimental en fonction du temps. Pour cela, nous avons fait appel à la mesure des caractéristiques électriques de la solution (méthode des sondes) ou de ses propriétés optiques (spectrophotométrie d'absorption). La première méthode fournit une mesure globale (valeur du champ électrique dans une zone déterminée) tandis que la seconde permet une mesure directe de la concentration $C(x,t)$, en un point, d'une espèce donnée. Dans ce premier chapitre, nous décrivons le principe des mesures et les appareillages utilisés.

1.1. LA METHODE DES SONDES

1.1.1. Principe

La méthode des sondes (Fig. 32) consiste à enregistrer, au cours du temps, la différence de potentiel existant entre plusieurs couples de points (i,j) , (k,l) etc... fixes et régulièrement espacés le long de l'axe du tube expérimental en U. Dans nos conditions expérimentales, les lignes de champ sont parallèles à l'axe du tube et les équipotentielles confondues avec les plans de section droite. En conséquence, l'enregistrement des variations ΔV^{ij} , ΔV^{kl} , etc... au cours du temps fournit des renseignements précieux sur la composition de la solution entre ces divers couples de points. Un palier $\Delta V^{ij} = \text{constante}$ sur la courbe $\Delta V^{ij} = f(t)$ indique que la zone comprise entre les sondes (i) et (j) garde une conductivité constante et donc, dans notre cas, une composition uniforme. Un accroissement linéaire de ΔV^{ij} , $(j > i)$ traduit le passage entre les sondes (i) et (j) d'une frontière mobile, stable, de vitesse constante. Cette frontière sépare, de plus, deux zones de compositions uniformes différentes et la zone qui apparaît entre (i) et (j) est moins conductrice que celle qui quitte ce domaine. En particulier, le champ électrique

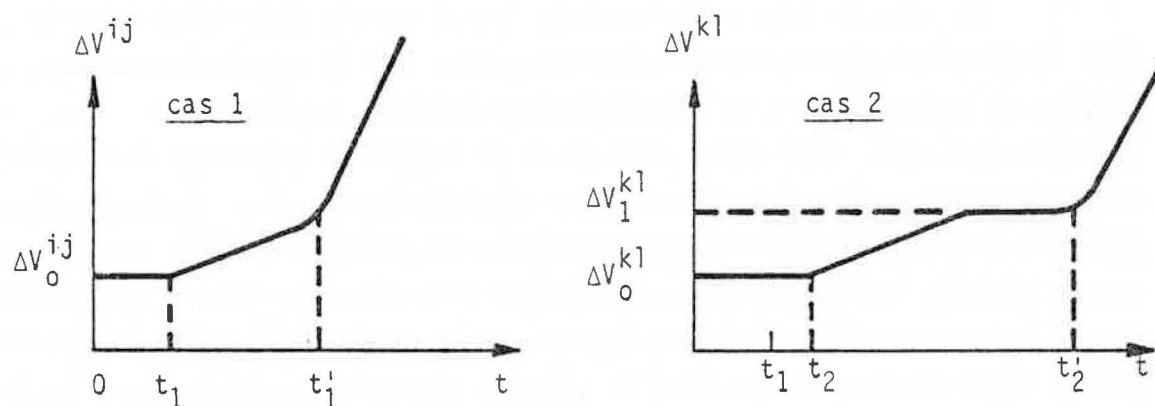


Figure 33

Courbes obtenues par
la méthode des sondes

y est plus élevé, condition, nous l'avons vu, de stabilité, et donc d'existence d'une frontière mobile. Tout enregistrement ΔV^{ij} qui décroît en fonction du temps correspond, par contre, à une "région frontière", instable, qui s'élargit avec le temps. Enfin, le passage d'une frontière au droit d'une sonde se traduit par un changement de pente sur la courbe $\Delta V^{ij} = f(t)$.

Les calculs numériques sur ordinateur donnent la forme des courbes qu'on enregistre effectivement (Fig. 33). Si on appelle d_{ij} la distance entre les sondes (i) et (j), d_{kl} celle entre (k) et (l), la mesure de la hauteur des paliers donne les champs électriques :

$$E_0 = \frac{\Delta V_0^{ij}}{d_{ij}} = \frac{\Delta V_0^{kl}}{d_{kl}} \quad E_1 = \frac{\Delta V_1^{ij}}{d_{ij}} = \frac{\Delta V_1^{kl}}{d_{kl}} \quad (30)$$

E_1 peut aussi se déduire de la mesure de la pente de la partie linéaire ascendante $\frac{d\Delta V_0^{ij}}{dt}$ et de E_0 . En effet, dès que la première frontière a dépassé la sonde (i), pendant un temps dt , une colonne d'électrolyte de longueur $|V_0|dt$, dans laquelle régnait le champ E_0 , est remplacée par une colonne de même longueur dans laquelle règne le champ E_1 tel que :

$$(E_1 - E_0) |V_0| dt = d \Delta V_0^{ij} \quad (31)$$

Les vitesses des frontières sont données par :

$$V_0 = \frac{d_{ik}}{t_2 - t_1} \quad V_1 = \frac{d_{ik}}{t'_2 - t'_1} \quad (32)$$

De ces calculs on déduit le produit $\alpha_i u_i = \frac{V_0}{E_0}$ ou $\frac{V_1}{E_1}$ ou ... etc... et si l'on connaît α_i on peut calculer u_i .

1.1.2. Appareillage

Il comprend plusieurs éléments :

1.1.2.1. Un tube en U (Fig. 32), de section cylindrique, en verre pyrex, muni de sondes latérales en platine, de diamètre 15/100 mm. Ces sondes, régulièrement espacées de 4 cm le long d'une des branches du tube, affleurent à la surface interne. La distance précise entre chaque sonde a été mesurée par visée au cathétomètre. La section du tube, constante, a été déterminée par pesée et mesure de hauteur d'une quantité de liquide emprisonnée dans celui-ci. A titre d'exemple, le tableau ci-dessous donne ces divers paramètres.

	TUBE N° 1	TUBE N° 2
Section (cm ²)	0,201 ± 0,003	0,068 ± 0,001
d ₁₂ (cm)	3,978 ± 0,010	inutilisé
d ₂₃ (cm)	3,979 ± "	4,080 ± 0,010
d ₃₄ (cm)	3,928 ± "	3,985 ± "
d ₄₅ (cm)	3,946 ± "	3,921 ± "
d ₅₆ (cm)	4,006 ± "	3,978 ± "

La plupart des mesures ont été réalisées sur le tube n° 1 de fabrication plus récente. Le diamètre du tube résulte d'un compromis. Il ne doit pas être trop grand, sinon l'évacuation de la chaleur dégagée par effet Joule est difficile et il apparaît un gradient de température entre l'axe du tube et ses parois. On observe alors des perturbations dues à l'existence de microcourants de convection. Par ailleurs, la mobilité d'un ion variant de 2 % par degré, on ne peut plus, alors, la considérer comme constante. Le diamètre du tube ne doit pas être trop faible non plus, sinon le phénomène d'électroosmose ne peut plus être négligé. C'est pourquoi les tubes que nous avons utilisés ont des diamètres intérieurs de l'ordre de 3 à 5 mm.

En ce qui concerne cet appareillage, quelques remarques s'imposent :

- L'absence d'un effet notable d'électroosmose nous dispense d'appliquer aux parois du tube un traitement particulier et de mettre en jeu des surfactants comme c'est souvent le cas dans les techniques électrophorétiques (107).

- L'application de courants électriques de très faibles densités (quelques mA/cm² au plus) conduit, dans les zones autres que l'eau "pure" à des gradients de potentiel suffisamment petits (de l'ordre de quelques Volt/cm) pour que la chute de tension au niveau d'une sonde de platine d'épaisseur 15/100 mm reste inférieure au seuil de 80 mV à partir duquel la sonde peut être le siège d'un dégagement gazeux d'hydrogène (107). Nous n'avons d'ailleurs pas observé au niveau des sondes de tels dégagements. Par contre, dans la zone d'eau peu conductrice, de tels phénomènes sont possibles et ont été observés (dégagements gazeux très faibles, à peine perceptibles). Mais ils ne gênent nullement les mesures, compte tenu de la configuration du tube et des effets perturbateurs bien plus considérables dus, dans ce cas, aux microcourants de convection thermique qui parcourent cette zone.

1.1.2.2. Un générateur de courant continu, à intensité stabilisée, réglable de 30 µA à 20 mA, pour une tension variable comprise entre 0 et 20 kV. Cette alimentation, isolée de la terre, a été réalisée par la société B. PRECIS. La précision de régulation en courant est meilleure que 2 %.

1.1.2.3. Un voltmètre KEITHLEY 616 que l'on peut connecter, au choix, avec tout couple de sondes. Lié à un enregistreur, il permet un enregistrement continu de la tension entre deux sondes. La haute impédance de cet appareil ($Z = 10^{14} \Omega$) garantit une mesure sans dérivation de courant.

1.1.2.4. Un thermostat LAUDA type NBS dont la cuve remplie d'eau est maintenue à $T = 25^\circ\text{C} \pm 0,05^\circ\text{C}$ par un dispositif de régulation électronique et dans lequel on immerge le tube expérimental.

1.1.2.5. Deux électrodes inattaquables : ce sont de simples fils de platine affleurant à la surface du liquide.

1.2. LES MESURES SPECTROPHOTOMETRIQUES

1.2.1. Principe

On mesure en un point fixe du tube (figure 34), l'absorption par la solution d'un faisceau lumineux très fin qui la traverse. On en déduit la concentration de l'espèce absorbante par application de la loi de Beer Lambert :

$$\ln \frac{I_0}{I} = k_\lambda l C \quad (33)$$

avec I_0 intensité du faisceau lumineux après traversée du tube rempli d'eau pure

I intensité du faisceau lorsque le tube est rempli d'acide absorbant à la concentration C

l paramètre constant du système souvent assimilable à la longueur de zone absorbante traversée

k_λ facteur constant caractérisant le pouvoir d'absorption de la substance étudiée à la longueur d'onde λ du faisceau incident.

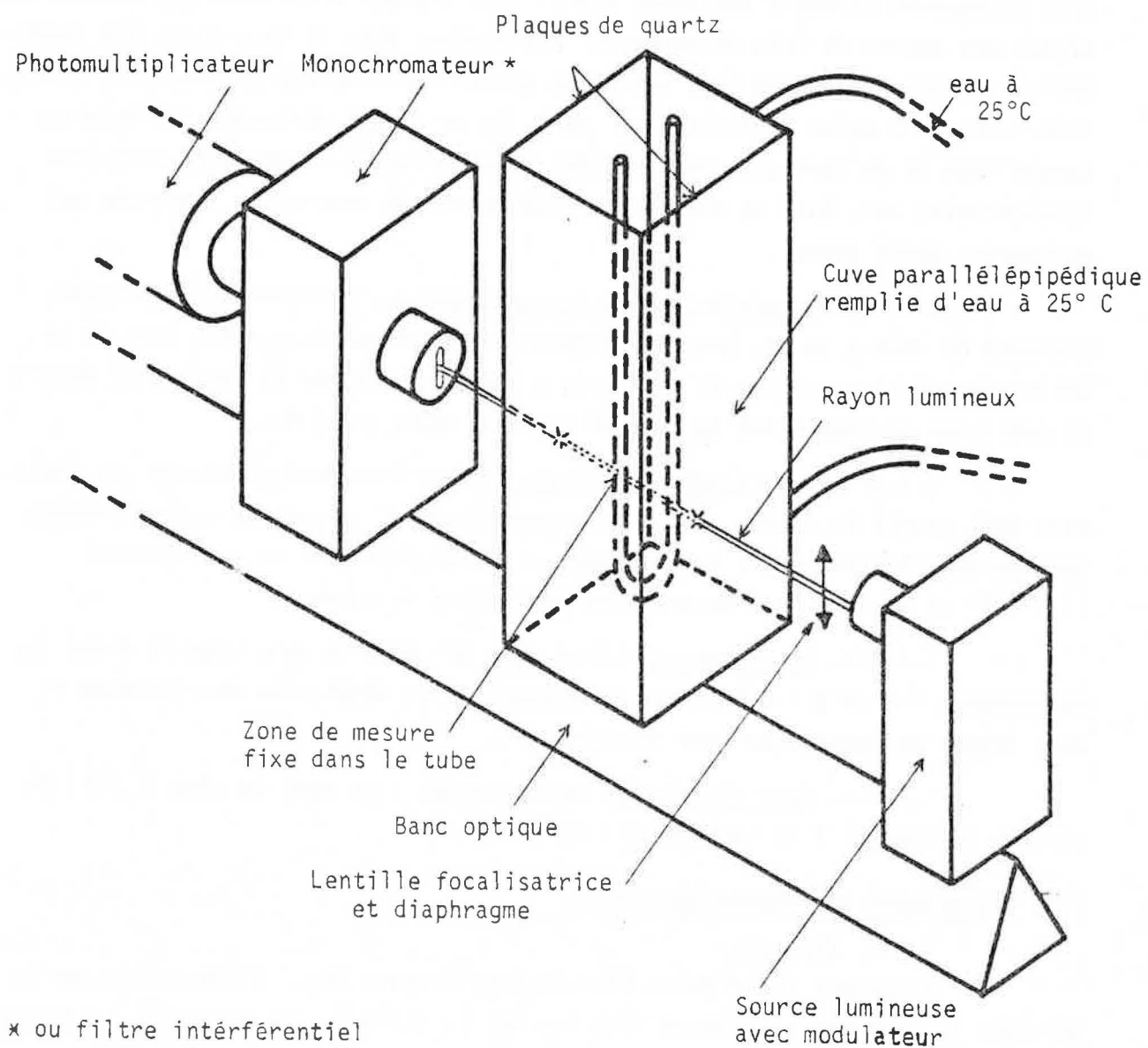


Figure 34

Montage pour mesures
spectrophotométriques

L'application de la loi de Beer Lambert au cas d'une cellule tubulaire, et non parallélépipédique comme il est d'usage, a fait l'objet d'une étude précise (31) qui en confirme la validité. Nous avons d'ailleurs procédé à plusieurs étalonnages (Fig.35, 36) afin de préciser, pour chaque acide étudié, les domaines de concentration mesurables par cette méthode.

En un point fixe du tube on suit donc, in situ, les variations de la concentration, ce qui permet ainsi d'analyser une frontière lorsqu'elle passe devant le faisceau lumineux. Le déplacement étant une translation de vitesse constante, on en déduit alors le profil de concentration, à un instant donné, de l'espèce qui absorbe à la longueur d'onde λ fixée.

1.2.2. Appareillage

L'appareillage utilisé comporte plusieurs éléments :

1.2.2.1. Un tube en U, de section cylindrique, en quartz. Ce tube a les mêmes dimensions que le tube n° 1 utilisé pour la méthode des sondes mais il ne comporte pas de sondes latérales.

1.2.2.2. Un générateur de courant continu stabilisé en intensité et déjà décrit au paragraphe 1.1.2.

1.2.2.3. Un système de régulation thermique, (Fig. 34) comportant un thermostat LAUDA type NBS qui maintient, par circulation, un bain d'eau à température constante. Ce bain est contenu dans une cuve parallélépipédique dont deux faces opposées sont constituées de plaques en quartz. Le tube expérimental en U situé entre les deux plaques, est parallèle à celles-ci et perpendiculaire à l'axe du banc optique. Ce dispositif permet de maintenir la température T_0 de l'eau, donc de la paroi extérieure du tube à $25^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ durant toute l'expérience (plusieurs heures).

1.2.2.4. Un système de mesure optique constitué lui-même de quatre éléments :

- une source lumineuse associée à un modulateur. Suivant le cas cette source est constituée d'une lampe xenon XBO-OSRAM de 150 W qui émet un spectre continu de longueurs d'onde ou bien d'une lampe à décharge au

ACIDE PICRIQUE : ETALONNAGE POUR LA
LONGUEUR D'ONDE $\lambda = 4525 \text{ \AA}$

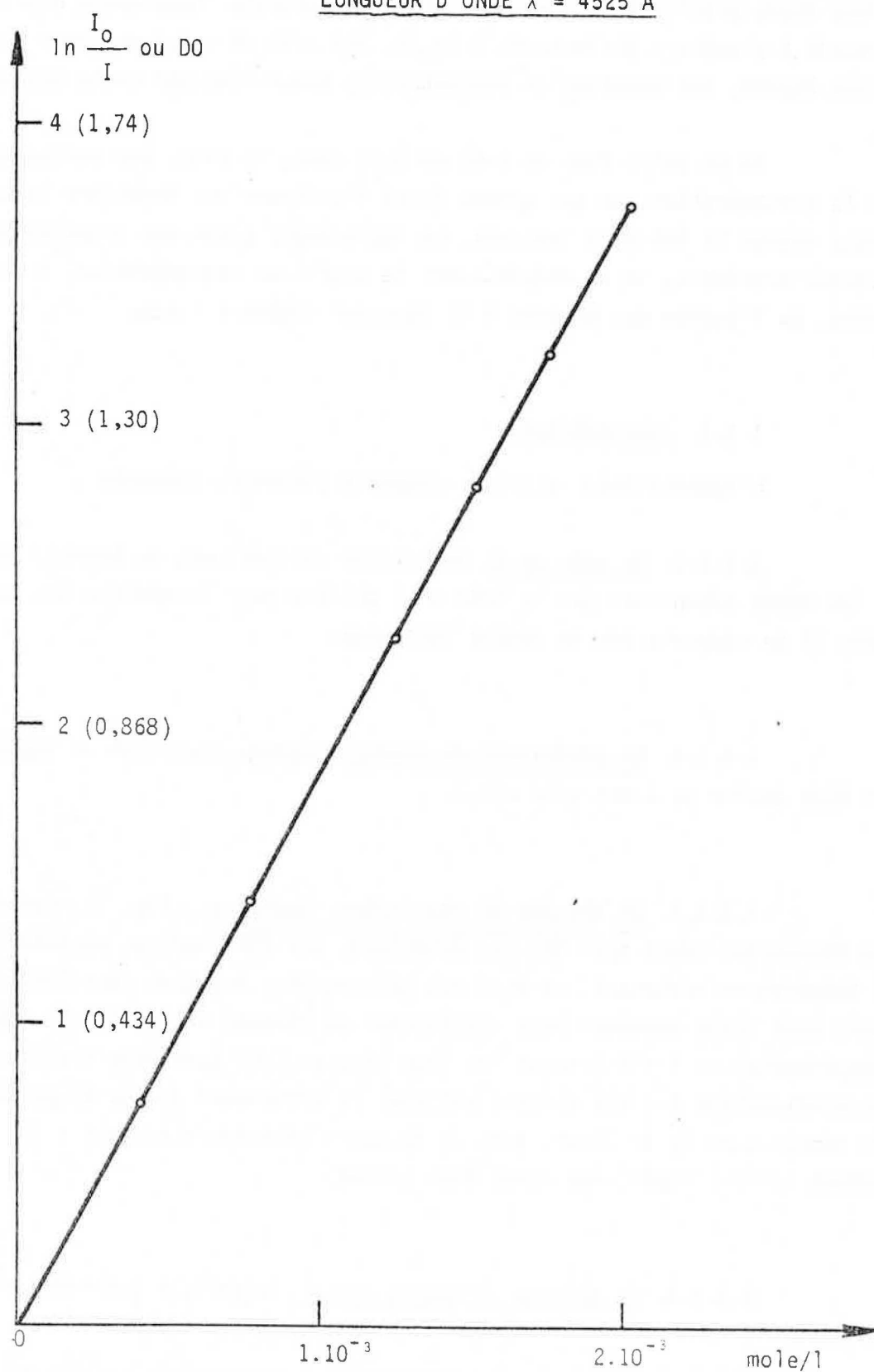


Figure 35

ACIDE BENZOIQUE : ETALONNAGE
 POUR LA LONGUEUR D'ONDE $\lambda = 2537 \text{ \AA}$

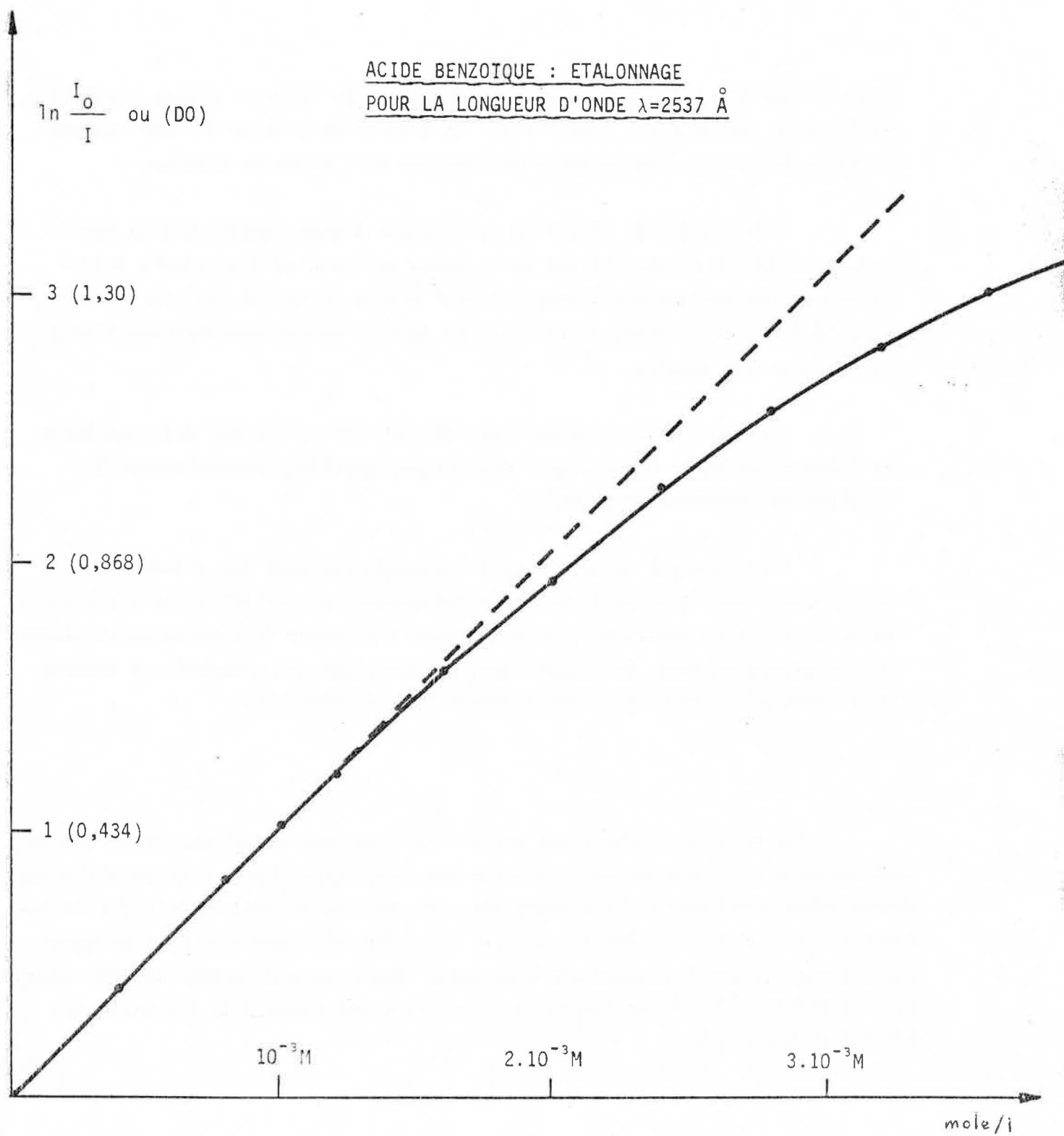


Figure 36

mercure type PEN RAY qui émet essentiellement à la longueur d'onde $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Le faisceau lumineux est focalisé sur la branche cathodique du tube par une lentille en quartz. Son diamètre maximum est de l'ordre de 3/10 mm.

- Un système de sélection de longueur d'onde constitué d'un monochromateur HUET M 25 dans le cas de la lampe au Xenon ou d'un simple filtre interférentiel de longueur d'onde $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ pour le cas de la lampe mercure. Ce système permet d'isoler du faisceau la lumière monochromatique que l'on a choisie pour les mesures.

- Un photomultiplicateur type RTC 150 AVP ou 150 UVP qui transforme la lumière incidente en un signal électrique, amplifié, proportionnel à l'intensité lumineuse du rayon.

- Un appareil de mesure et de commande incluant les alimentations de la source lumineuse et du photomultiplicateur, un amplificateur à détection de phase relié au modulateur, ce qui permet d'éliminer la lumière parasite due à l'éclairage ambiant. Le signal final transmis par cet appareil est traduit sous forme de courbe sur un enregistreur potentiométrique.

Les mesures obtenues par cet appareillage permettent une détermination expérimentale du profil de concentration des zones frontalières. L'effet d'électro-osmose étant négligeable, dans notre cas, ces mesures ne conduisent pas à surestimer la largeur des frontières. Lorsque cet effet est important (cas de tubes capillaires) il est indispensable d'en tenir compte et d'effectuer sur les mesures un traitement correctif approprié en s'inspirant par exemple de l'article de SVOBODA et VACIK (96).

Les deux ensembles expérimentaux que nous venons de décrire permettent donc d'effectuer sur la solution contenue dans le tube soit une mesure directe et ponctuelle (spectrophotométrie) qui donne les valeurs des concentrations, soit une mesure indirecte et globale (méthode des sondes) qui renseigne sur la structure des zones et les déplacements. Nous allons exposer maintenant, dans les chapitres suivants, les résultats expérimentaux que nous avons obtenus à l'aide de ces dispositifs.

I I FORMATION SPONTANEE ET STRUCTURE DES SURFACES FRONTIERES

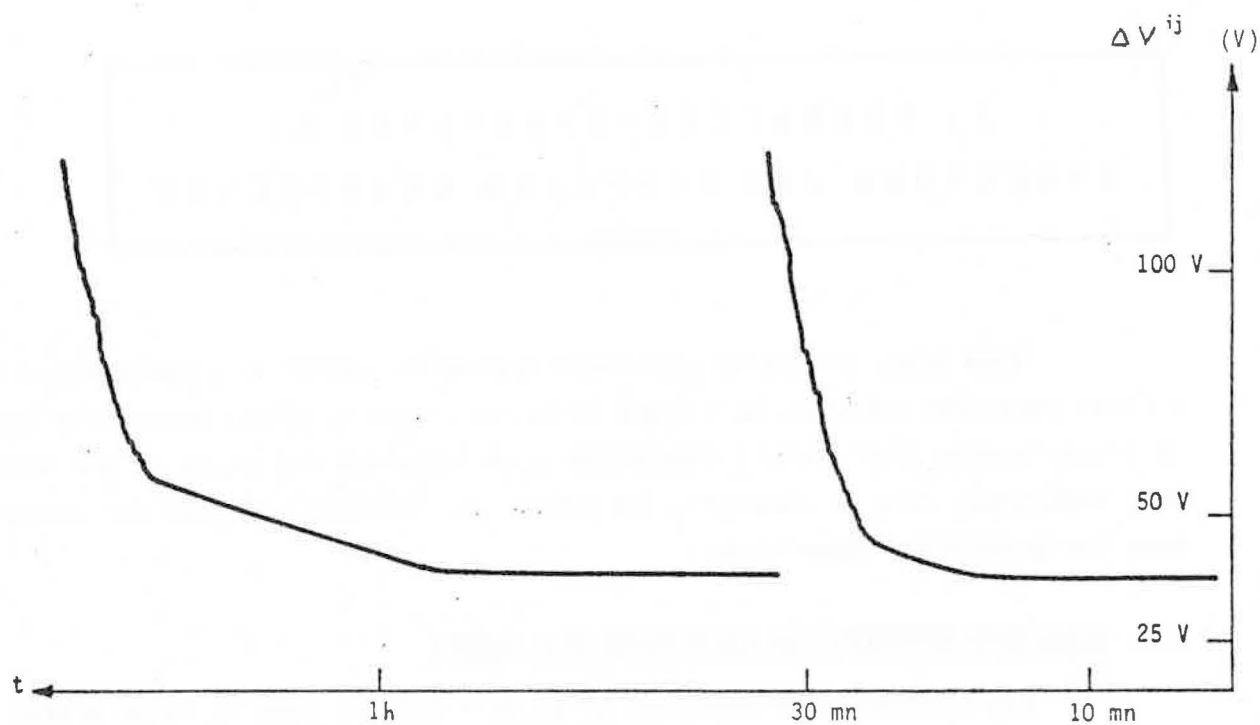
Nous avons déterminé expérimentalement le profil de concentration de la zone frontière séparant la colonne acide de la couche d'eau cathodique lors de l'application d'un courant électrique à une solution contenant un monoacide. Nous indiquons, dans ce chapitre, les principaux résultats et nous les comparons aux prévisions théoriques.

2.1. RESULTATS APPORTES PAR LA METHODE DES SONDES

Les courbes expérimentales (Fig. 38 à 40) ont bien la forme prévue par la théorie. En particulier, les enregistrements correspondants à des couples de sondes successifs (i, j), (k, l), etc... sont des courbes qui se déduisent par translation. C'est une vérification du déplacement par translation des zones frontières. La méthode permet également de confirmer les profils globaux de concentration en distinguant zones de composition uniforme où $\Delta V^{ij} = \text{cte}$ et frontières. Les calculs effectués à partir des courbes expérimentales montrent que les vitesses des frontières sont constantes et on peut déterminer la mobilité des ions. La rapidité des changements de pente (Fig. 38 à 40) permet d'affirmer que l'épaisseur des frontières est très faible. On ne peut cependant en déduire leur structure fine de façon précise (79).

2.2. MESURES SPECTROPHOTOMETRIQUES

Les déterminations de concentration sont généralement effectuées à l'aide de deux méthodes optiques : mesure interférométrique ou spectrophotométrie. Les solutions étudiées étant très diluées ($C_0 < 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) les mesures interférométriques ne permettent pas une évaluation précise des concentrations. En effet, la variation Δn de l'indice de réfraction d'une solution pour une variation Δc de concentration est au mieux de $\frac{\Delta n}{\Delta c} \sim 3 \cdot 10^{-2}$ (80). On peut déceler une variation Δn de l'ordre de $\Delta n \sim 5 \cdot 10^{-6}$ par une méthode interférométrique élaborée en enregistrement continu, ce qui conduit à déceler des



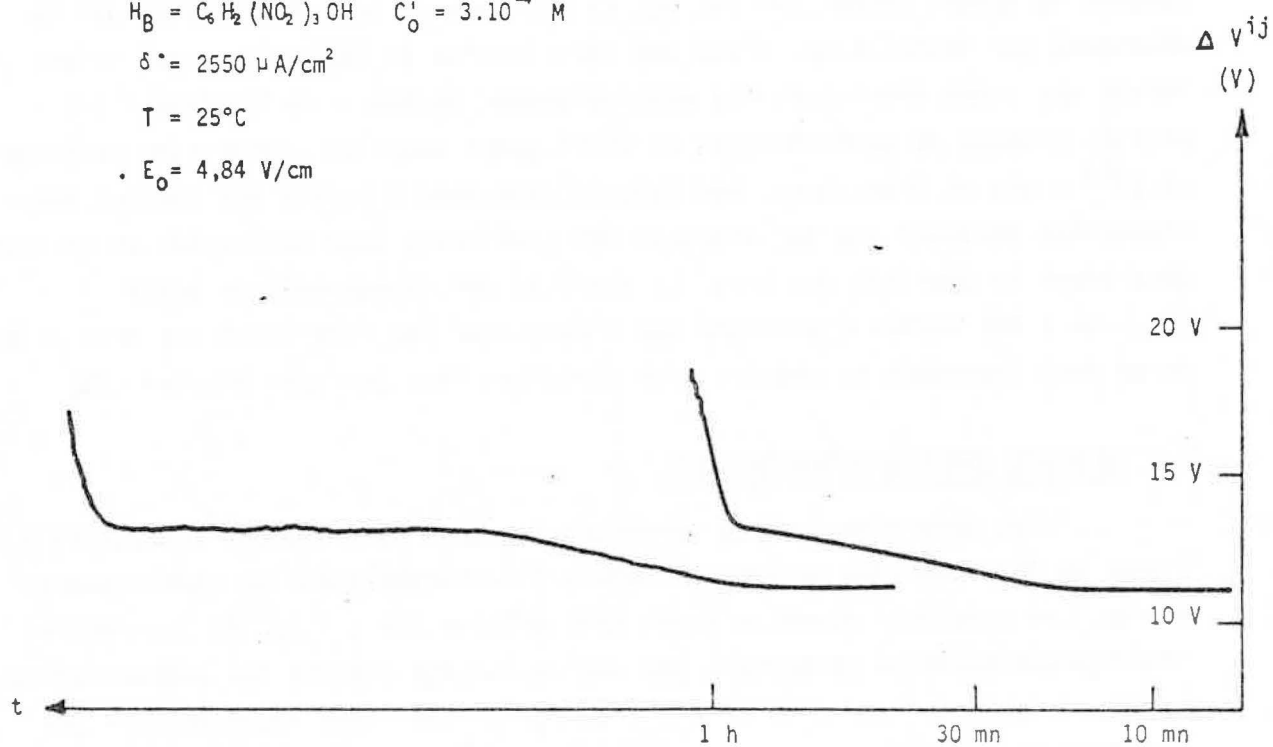
HA = HCl $C_O = 10^{-3}$ M

H_B = C₆H₂(NO₂)₃OH $C'_O = 3 \cdot 10^{-4}$ M

$\delta^* = 2550 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

T = 25°C

$E_O = 4,84 \text{ V}/\text{cm}$



HA = HCl

$C_O = 3 \cdot 10^{-4}$ M

H_B = C₆H₂(NO₂)₃OH

$C'_O = 10^{-3}$ M

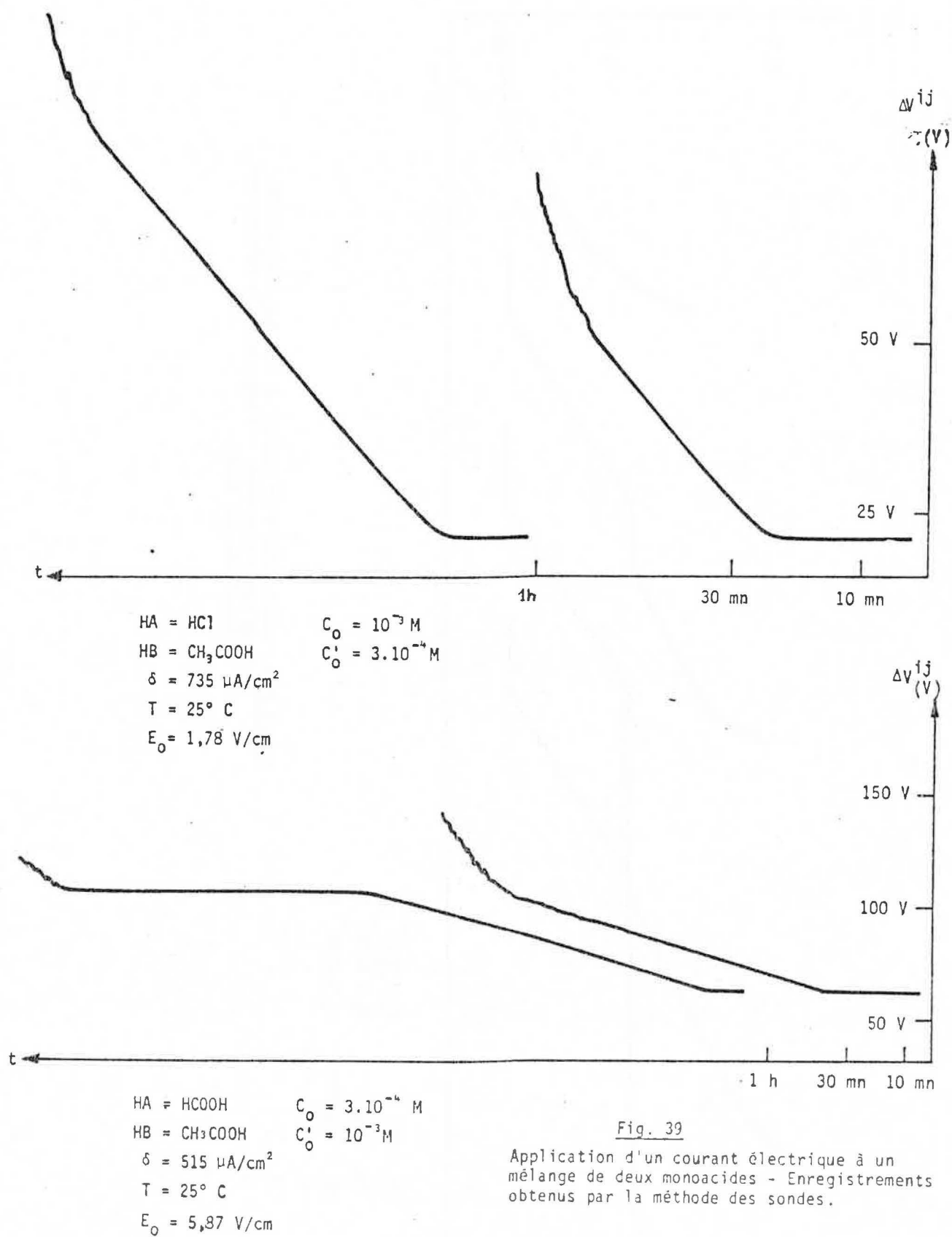
$\delta = 1470 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

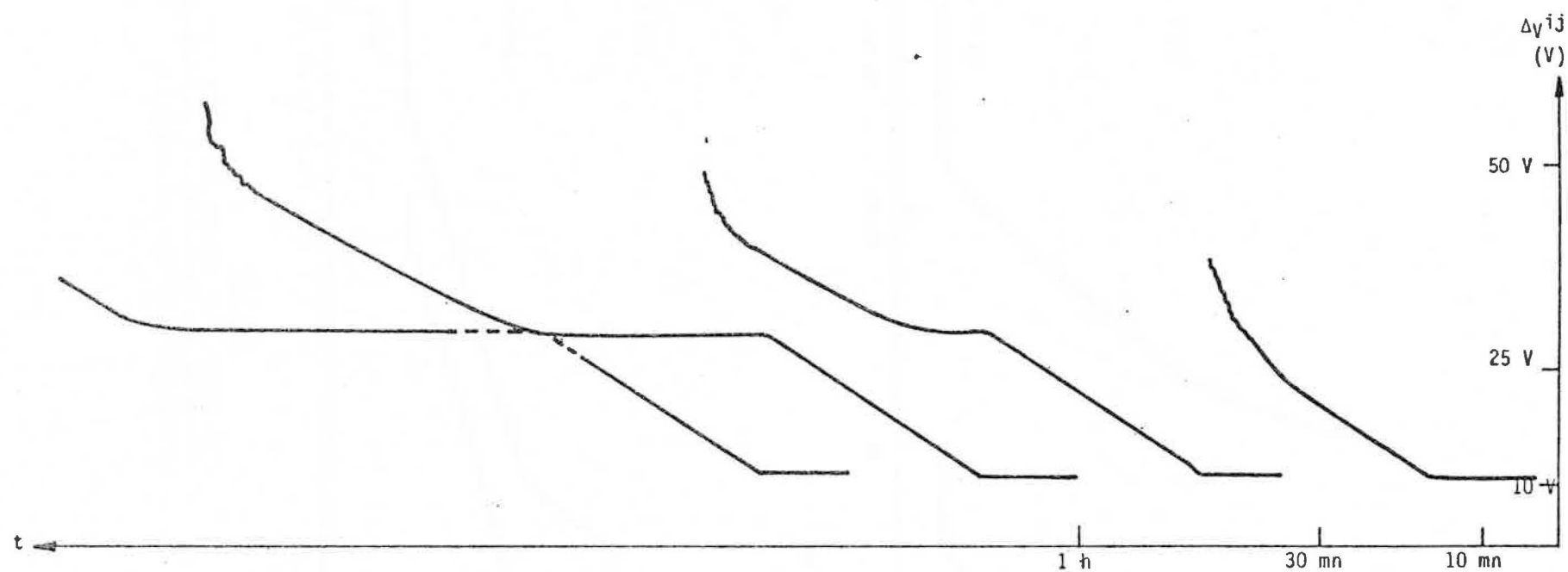
T = 25°C

$E_O = 2,75 \text{ V}/\text{cm}$

Figure 38

Application d'un courant électrique à
un mélange de deux monoacides -
Enregistrements obtenus par la méthode
des sondes.





HA = HCl $C_0 = 9 \cdot 10^{-4}$ M
 HB = HCOOH $C_0' = 6 \cdot 10^{-4}$ M
 HC = C_6H_5COOH $C_0'' = 3 \cdot 10^{-4}$ M
 $\delta = 1250 \mu A/cm^2$
 $T = 25^\circ C$
 $E_0 = 3$ V/cm

Figure 40 : Application d'un courant électrique à un mélange de trois monoacides - Enregistrements obtenus par la méthode des sondes.

variations de l'ordre de $\Delta c \approx 1,7 \cdot 10^{-4}$ M. Cette précision n'est pas suffisante dans le cas des solutions diluées que nous étudions, c'est pourquoi nous avons choisi les mesures spectrophotométriques qui nous permettent une détermination précise et sûre de la structure fine des zones frontalières. Deux acides se prêtent particulièrement bien à ces mesures compte tenu de nos conditions expérimentales : l'acide picrique qui est fort et absorbe dans le visible et l'acide benzoïque qui est faible et absorbe dans l'U.V. Le tableau suivant rassemble les conditions opératoires.

Soluté	C_0 (10^{-3} M)	$\frac{Cr}{C_0}$ (%)	δ (μ A/cm ²)	E_0 (V/cm)	λ (Å)	n° Figure
acide picrique	2,00	1,5	255	0,335	4525-4605	17
	1,00	2	255	0,671	4445-4525	18
	1,00	2	434	1,14	4445	19
	0,40	9	1275	8,39	"	20
	0,40	2,5	255	1,68	"	21
	0,40	4	163	1,07	"	22
	0,20	6	255	3,35	"	23
	0,10	5	255	6,71	"	24
acide benzoïque	2,00	15	163	1,59	2537	25
	1,00	30	163	2,33	"	26
	0,60	25	163	3,12	"	27

Dans le cas d'un acide fort, comme l'acide picrique, l'accord entre les courbes théoriques (en traits pleins) et les résultats expérimentaux (en pointillés) est bon pour le domaine de concentration C_0 étudié ($2 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-4} M). Cet accord est excellent tant que la puissance électrique locale dissipée par unité de volume $E \cdot \delta$ n'est pas trop élevée. En effet, si on note pour chaque courbe, la concentration C_4 pour laquelle un écart sensible apparaît entre courbes théoriques et expérimentales et si on calcule le champ électrique E_4 correspondant pour une zone qui serait homogène, on obtient le tableau suivant :

n° Figure	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
C_1 (10^{-4} M)	1	1	3	4	1,4	0,8	2	1	4	4	2
E_1 (V/cm)	6,71	6,71	3,80	8,39	4,80	5,35	3,35	6,71	3,96	3,96	6,07
δ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	255	255	434	1275	255	163	255	255	163	163	163
$E_1 \cdot \delta$ (10^{-3} VA/cm ²)	1,71	1,71	1,65	10,7*	1,22	0,87	0,85*	1,71*	0,65	0,65	0,99

* Dans ces trois cas le désaccord apparaît dès le début des courbes pour $C_1 \approx C_0$

Compte tenu des imprécisions inhérentes à la méthode de mesure optique d'une part, et du caractère approché de l'estimation du champ électrique E_1 d'autre part, on remarque que le désaccord apparaît ici pour des puissances dissipées $E_1 \cdot \delta$ supérieures à une valeur critique de l'ordre de 10^{-3} Watt/cm².

Dans le cas d'un acide faible cet écart apparaît pour des concentrations plus élevées que dans le cas de l'acide fort. Ceci est dû à la dissociation incomplète de l'acide faible, qui se traduit, à concentration égale, par une conductivité inférieure à celle de l'acide fort.

Par ailleurs, les courbes sont bien reproductibles, compte tenu des erreurs expérimentales, tant que la concentration est supérieure ou égale à 10^{-4} M. Des courbes identiques ont été obtenues (Fig. 18) pour des distances différentes (de 1,5 à 5 cm) entre la cathode et le point de mesure, ce qui confirme le déplacement par translation de la zone frontière.

En définitive, ces divers résultats sont en bon accord avec les prévisions théoriques, tout au moins tant que la puissance dissipée n'est pas trop élevée. Tout ceci nous amène à penser que l'effet thermique est le responsable principal des écarts observés. La chaleur dissipée, par effet Joule au sein de la solution, par le passage du courant, est d'autant plus grande en effet que le produit $E_1 \cdot \delta$ est élevé. L'augmentation de la densité de courant ou l'abaissement de la conductivité de la solution (acide moins concentré ou plus faible) favorisent l'apparition de gradients thermiques radiaux et surtout

axiaux. Il en résulte la formation de microcourants de convection qui perturbent la solution. Une évaluation approchée des écarts de température permet de confirmer ces hypothèses.

Plusieurs auteurs (20, 32, 66, 67, 68) ont déjà traité ce problème dans des cas particuliers. Ils ont montré que pour une colonne cylindrique d'électrolyte de diamètre $2R$, parcourue par un courant électrique d'intensité constante, il apparaît un écart de température (32) :

$$T_m - T_p = \frac{Q R^2}{4 \lambda}$$

où T_m est la température maximale de l'électrolyte, atteinte sur l'axe, T_p la température à la distance R de l'axe (supposée constante sur toute la surface externe du cylindre), Q la chaleur dissipée par effet Joule par unité de volume et par seconde en calories/cm³/s et λ le coefficient de conductibilité thermique de la colonne d'électrolyte en cal. cm⁻¹ s⁻¹ °C⁻¹. Ce calcul suppose la chaleur transmise uniquement par conduction.

Si l'on admet, de plus, que l'électrolyte est enfermé dans un tube de verre d'épaisseur e et de rayon intérieur R , dont la paroi externe est maintenue à la température T_0 , nous avons montré (cf. annexe 6) que la différence $T_m - T_0$ est alors donnée par :

$$T_m - T_0 = \frac{Q R^2}{2 \lambda_v} \ln \left(1 + \frac{e}{R} \right) + \frac{Q R^2}{4 \lambda} \quad (34)$$

où λ_v est le coefficient de conductibilité thermique du verre en cal. cm⁻¹ s⁻¹ °C⁻¹.

En appliquant successivement cette formule à plusieurs colonnes d'électrolyte de concentrations constantes mais différentes, nous pouvons déterminer quelle serait la différence axiale de température entre deux points de la zone frontière, situés sur l'axe du tube, s'il n'y avait pas d'échange de chaleur entre ces deux points.

Le tableau suivant donne les écarts maximaux de température $T_m - T_0$ de l'électrolyte pour une colonne de concentration constante parcourue par un courant électrique de densité δ .

C(mole/l)	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
$\delta(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	163	163	163	163
$T_m - T_0$ ($^{\circ}\text{C}$) acide faible (benzoïque)	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,65 \cdot 10^{-1}$
$T_m - T_0$ ($^{\circ}\text{C}$) acide fort (picrique)	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$

Nous avons montré par ailleurs qu'on observe un désaccord entre les courbes théoriques et expérimentales pour un dégagement de chaleur par effet Joule de l'ordre de $Q = 10^{-3} \text{ W}/\text{cm}^3$. Ceci correspond, d'après (34), à un écart de température $T_m - T_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$. Le tableau ci-dessus montre qu'on atteint un tel écart pour des concentrations, plus élevées dans le cas de l'acide faible, de l'ordre de 10^{-4} M . C'est bien, en effet, les concentrations pour lesquelles le désaccord est observé.

Nous pouvons donc dire que l'effet thermique détruit la structure fine des frontières dans notre tube lorsque l'écart radial, évalué, des températures atteint des valeurs de l'ordre de quelques millièmes de degré.

A cet effet dû au gradient radial de température il faut ajouter les perturbations qui proviennent de la variation d'effet Joule le long de l'axe. Les calculs montrent en effet que si l'on atteignait des concentrations de l'ordre de 10^{-6} M , sans modification de structure de la frontière, la température en un point sur l'axe du tube serait de $25,3^{\circ} \text{ C}$ environ, alors que, en un point de la zone frontière, sur l'axe, où $C \approx 10^{-4} \text{ M}$, T_m serait de $25,0^{\circ}\text{C}$. Ces deux points seraient distants de 1 à 2 dixièmes de mm et le gradient très élevé provoquerait des microcourants de convection très intenses.

En conclusion, nous pouvons dire que l'effet thermique est responsable des désaccords observés. Il détruit la frontière en l'élargissant du côté des faibles concentrations et empêche l'apparition d'une zone cathodique d'eau rigoureusement pure au voisinage de la frontière.

Moyennant cette restriction, le modèle théorique proposé montre l'influence de la diffusion dans un phénomène d'électromigration, cette influence se traduisant essentiellement par l'existence d'une épaisseur faible mais non nulle de la zone frontière, épaisseur reliée à la densité de courant, à la concentration initiale de l'acide, aux coefficients de diffusion de l'anion de l'acide A^- et de l'ion H^+ . Cette relation est particulièrement simple dans le cas d'un acide fort pour lequel la nature de l'acide ne joue aucun rôle sur le profil de la frontière.

L'étude expérimentale de l'application d'un courant électrique à un mélange d'acides apporte aussi de nombreux renseignements concernant les profils et les paliers de concentration ainsi que les vitesses des frontières. Ces résultats font l'objet du chapitre suivant.

III APPLICATION D'UN COURANT ELECTRIQUE A UN MELANGE D'ACIDES

L'étude expérimentale d'un mélange d'acides par la méthode des sondes permet la détection des frontières, la mise en évidence des zones de composition uniforme et la mesure des mobilités des anions. D'autre part, la spectrophotométrie fournit les valeurs des surconcentrations observées. Tous ces résultats sont comparés aux prévisions théoriques.

3.1. LES MESURES PAR LA METHODE DES SONDES

Nos études ont porté sur plusieurs mélanges pour lesquels nous avons fait varier le courant et les concentrations initiales. Les tableaux suivants rassemblent les diverses conditions opératoires et les valeurs expérimentales de mobilité ramenées aux valeurs limites à dilution infinie.

nature du mélange	δ mA/cm ²	$C_0(\text{HA})$ (10 ⁻³ M)	$C'_0(\text{HB})$ (10 ⁻³ M)	$C'_1(\text{HB})$ (10 ⁻³ M)	u_A 10 ⁻⁴ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	u_B 10 ⁻⁴ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
HA HCl	2,50	1,00	1,00	1,45	7,65	3,25
HB HPi	2,50	0,30	1,00	1,13	7,95	3,20
	2,50	1,00	0,30	0,75	7,85	3,15
HA HCl	0,73	0,20	1,00	1,12	7,85	4,20
HB CH ₃ COOH	0,73	1,00	1,00	1,58	7,85	4,35
HA HCOOH	0,73	0,30	1,00	1,23	5,75	4,20
HB CH ₃ COOH	0,47	1,00	0,30	1,08	5,90	4,30
	1,10	1,00	1,00	1,78	5,95	4,20
HA HCl	0,35	0,50	1,00	1,24	7,65	3,60
HB C ₆ H ₅ COOH	0,50	1,00	0,40	0,87	7,70	3,40
	0,50	1,00	1,00	1,47	7,70	3,70
	1,50	3,00	1,00	2,42	7,60	3,50

La valeur de la surconcentration C'_1 est calculée à partir de la formule (22).

E_0 et E_1 ont des valeurs comprises entre 3 et 15 V/cm.

nature du mélange	δ mA/cm ²	$C_0(\text{HA})$ (10 ⁻³ M)	$C'_0(\text{HB})$ (10 ⁻³ M)	$C''_0(\text{HC})$ (10 ⁻³ M)	$C'_1(\text{HB})$ (10 ⁻³ M)	$C''_2(\text{HC})$ (10 ⁻³ M)	u_A 10 ⁻⁴ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	u_B 10 ⁻⁴ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	u_C 10 ⁻⁴ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
HA: HCl HB: HCOOH HC: C ₆ H ₅ COOH	1,25	0,90	0,60	0,30	1,22	1,11	7,73	5,97	3,49
	1,25	0,90	0,60	0,30	1,22	1,11	7,89	6,27	3,69
	1,00	0,90	0,60	0,30	1,22	1,11	7,85	5,96	3,45
	1,00	1,00	1,00	1,00	1,61	2,10	7,87	5,95	-
	1,50	2,00	0,50	0,50	1,88	1,78	7,69	6,25	4,14
HA: CHCl ₂ COOH HB: CCl ₃ COOH HC: CH ₂ ClCOOH	2,0	1,00	1,00	1,00	-	3,27	3,82	-	4,48

Les valeurs des surconcentrations C'_1 et C''_2 sont fournies par la simulation sur ordinateur.

3.1.1. Mélange de deux monoacides

Dans le cas d'un mélange de deux acides, les enregistrements présentent une des deux allures indiquées sur la fig. (33). Constante jusqu'à ce que la première frontière ait atteint la sonde (i), la $d \delta p \Delta V^{ij}$ croît ensuite linéairement car le mélange séparant les sondes (i) et (j) se trouve progressivement remplacé par de l'acide HB seul, de concentration constante C'_1 , moins conducteur. Si la deuxième frontière atteint la sonde (i) avant que la première n'ait dépassé la sonde (j), il y a alors un brusque accroissement de ΔV^{ij} car l'acide HB est remplacé par de l'eau presque pure très peu conductrice (cas 1). Si la première frontière atteint (j) avant que la seconde n'atteigne (i), on observe alors un palier car l'espace du tube entre (i) et (j) est alors rempli par le seul acide HB à la concentration C'_1 constante (cas 2). Puis dès que la seconde frontière atteint (i) on observe alors le brusque accroissement relatif à l'eau.

Les calculs effectués à partir de ces courbes sont décrits au paragraphe 1.1.1. du chapitre 1 de la seconde partie. On vérifie que les frontières se déplacent comme prévu aux vitesses constantes :

$$v_0 = \alpha_0 u_A E_0 \quad \text{et} \quad v_1 = \alpha'_1 u_B E_1$$

Inversement à partir des mesures de vitesse des frontières, on déduit les valeurs u_i des mobilités des anions A^- et B^- . Ramenées aux valeurs limites à dilution infinie par application de la loi de Fuoss Onsager, ces valeurs correspondent à celles fournies par les tables (78) comme le montre le tableau ci-dessous :

acide	u_A (mesuré) ($10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	u_A (tables) $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
HCl	$m_9 = 7,76$	7,91
HPi	$m_3 = 3,20$	3,15
HCOOH	$m_3 = 5,87$	5,66
CH ₃ COOH	$m_5 = 4,25$	4,23
C ₆ H ₅ COOH	$m_3 = 3,50$	3,36

Les imprécisions expérimentales expliquent les écarts observés. En effet, les courbes enregistrées (Fig. 38 à 40) présentent quelquefois des changements de pente difficiles à localiser avec précision. Par ailleurs, l'effet thermique en élargissant les frontières modifie les paliers des courbes et conduit au même type d'erreur. Enfin, les tensions de polarisation des sondes sont aléatoires et peuvent atteindre $\pm 200 \text{ mV}$ ce qui entraîne une imprécision sur la mesure des champs électriques dans certains cas.

3.1.2. Mélange de N monoacides

Dans le cas d'un mélange de trois acides, les enregistrements se présentent aussi sous forme de paliers et de parties ascendantes mais le nombre de configurations possibles s'accroît du fait de la présence d'un troisième acide. L'interprétation et les calculs restent cependant inchangés. On observe la présence de quatre zones successives séparées par trois frontières dont les vitesses sont liées aux mobilités des anions, ceci conformément aux prévisions. Les résultats restent les mêmes dans le cas de N acides, N quelconque bien que les calculs deviennent rapidement très complexes.

Divers mélanges des trois acides chloroacétiques ont été étudiés. Le résultat principal est l'impossibilité de séparer les acides di- et trichloroacétiques. Ainsi le mélange des trois acides ne laisse apparaître que deux

frontières séparant la zone de mélange initial, une zone contenant le seul acide monochloracétique et une zone d'eau pure. Compte tenu des domaines de concentration étudiés, des longueurs de tube expérimental disponibles (30 cm au maximum), les calculs montrent (cf annexe 5) que dans ces conditions les produits α_{ij} des acides di et tri-chloracétiques sont trop voisins et que leur séparation, avec apparition de deux frontières distinctes, nécessite des longueurs de tube bien supérieures. Les calculs montrent aussi que les conductivités des deux premières zones sont tellement voisines (cf annexe 5 le tableau donnant les champs E_0 et E_1) que la méthode des sondes ne permet pas de les distinguer : les écarts entre ΔV^{ij} pour ces deux zones sont en effet trop faibles.

3.2. LES MESURES SPECTROPHOTOMETRIQUES

Les mesures ont été réalisées sur plusieurs mélanges, l'acide détecté étant l'acide picrique ou l'acide benzoïque. Les tableaux suivants rassemblent les principaux résultats :

nature du mélange	δ (mA/cm ²)	C_0 (HA) (10 ⁻³ M)	C'_0 (HB) (10 ⁻³ M)	C'_1 mesuré (10 ⁻³ M)	C'_1 calculé (10 ⁻³ M)
HA = HCl	10	0,98	0,3	0,64	0,74
HB = HPi	1,25	0,89	0,3	0,59	0,70
HA = HCl HB = C ₆ H ₅ COOH	2,50	1	1	1,47	1,47
	2,50	3	1	2,28	2,42
	2,50	6	1	3,95	3,84
	2,50	3	0,3	1,78	1,72
	2,50	1	0,3	0,74	0,77
	2,50	4	0,4	2,06	2,29
	2,50	0,5	1	1,23	1,24

nature du mélange	δ (mA/cm ²)	C_0 (HA) (10 ⁻³ M)	C'_0 (HB) (10 ⁻³ M)	C''_0 (HC) (10 ⁻³ M)	C''_2 mesuré (10 ⁻³ M)	C''_2 calculé (10 ⁻³ M)
HA = HCl	2,50	2	1	0,8	2,46	2,58
HB = CCl ₃ COOH	2,50	2	2	0,8	3,48	3,43
HC = C ₆ H ₅ COOH						
HA = HCl						
HB = HNO ₃	2,50	2	1	0,8	2,25	2,25
HC = C ₆ H ₅ COOH	2,50	1	1	0,8	2,14	1,77

Les figures (41 à 44) permettent de comparer les profils de concentration obtenus expérimentalement et ceux déduits du calcul sur ordinateur. Dans l'ensemble l'accord est très bon. En particulier les profils au niveau des frontières se correspondent parfaitement, le seul désaccord, intervenant au passage acide - colonne d'eau, s'interprétant par l'effet perturbateur des courants de convection thermique comme indiqué au chapitre précédent.

Les enregistrements confirment l'existence de zones homogènes dans lesquelles la concentration de l'acide détecté reste constante. L'accord entre la surconcentration mesurée et celle calculée est en général excellent pour un mélange de deux acides et ne dépasse jamais quelques pour cent (Fig. 45).

Dans le cas de trois acides (Fig. 43, 44) on ne décèle pas de surconcentration intermédiaire pour l'acide benzoïque ($C''_1 \approx C''_0$) dans la zone à deux espèces, ce qui justifie donc l'hypothèse ayant conduit à la relation (23) (cf. annexe 4).

Enfin, les courbes montrent que la dernière zone cathodique est tout à fait exempte d'acides et ne contient que de l'eau pratiquement pure.

Par ailleurs, les perturbations dues aux effets thermiques devraient nous conduire à employer des courants faibles. Malheureusement, dans ce cas, le déplacement des frontières est lent et la durée des expériences longue : une imprécision supplémentaire serait alors due à l'instabilité dans le temps des lampes et appareillages.

3.3. CONCLUSION

Les vérifications expérimentales confirment donc complètement les prévisions théoriques en ce qui concerne l'application d'un courant électrique à un mélange de plusieurs monoacides. On observe bien les zones homogènes, de compositions différentes, et les frontières, de vitesse constante ; leur comportement est celui prévu.

Pour poursuivre cette étude expérimentale, il nous reste maintenant à envisager les modifications apportées à ces phénomènes lorsqu'on applique un courant électrique d'intensité constante à un système comportant deux phases. C'est le but du chapitre suivant dans lequel nous relatons les expériences concernant le système diphasé eau-benzène et celles relatives à la dissolution d'un sel insoluble par application d'un champ électrique.

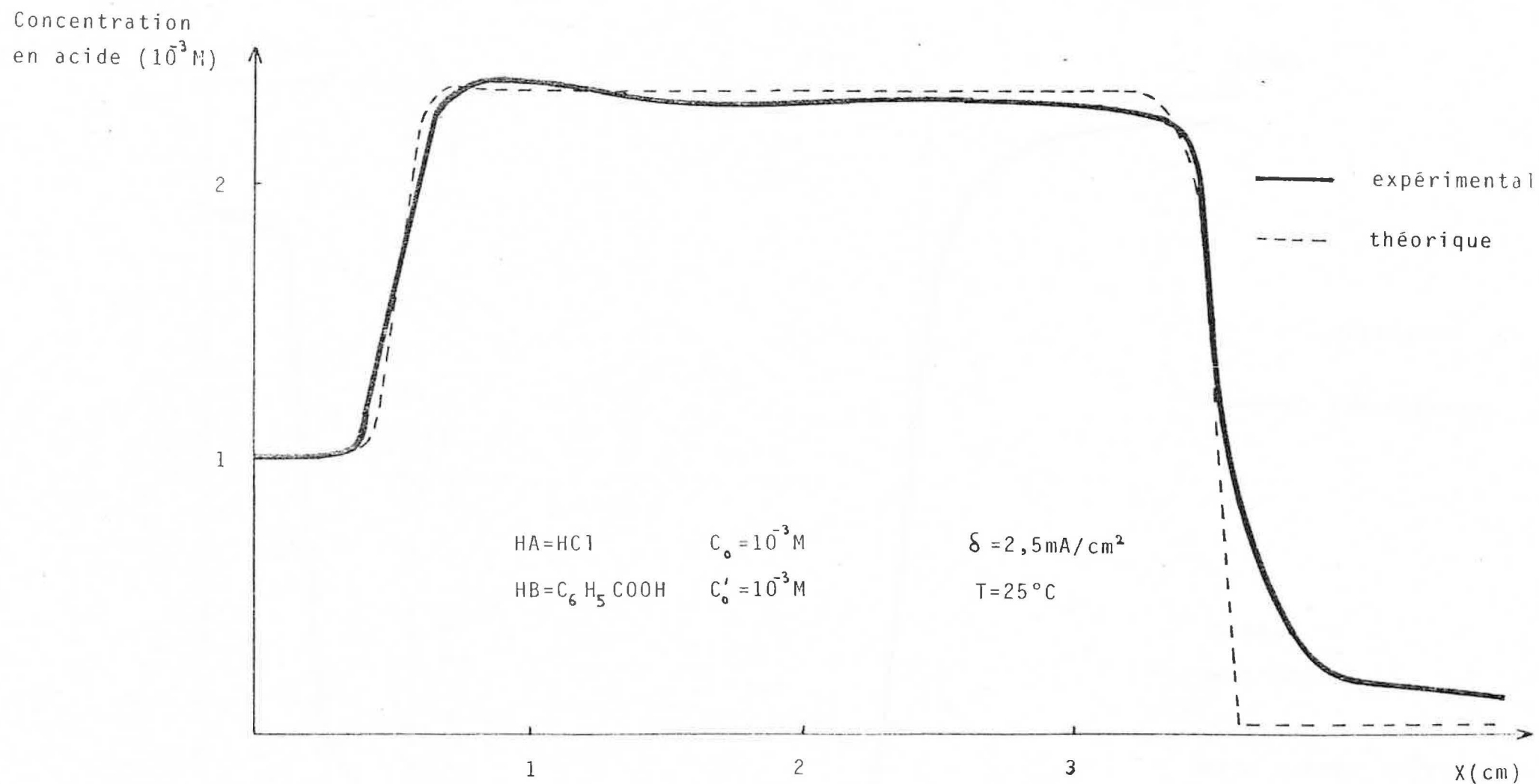


Fig.41 : Application d'un courant électrique à un mélange de deux acides. Profil de concentration de l'acide le plus lent (acide benzoïque).

Concentration
en acide (10^{-3} M)

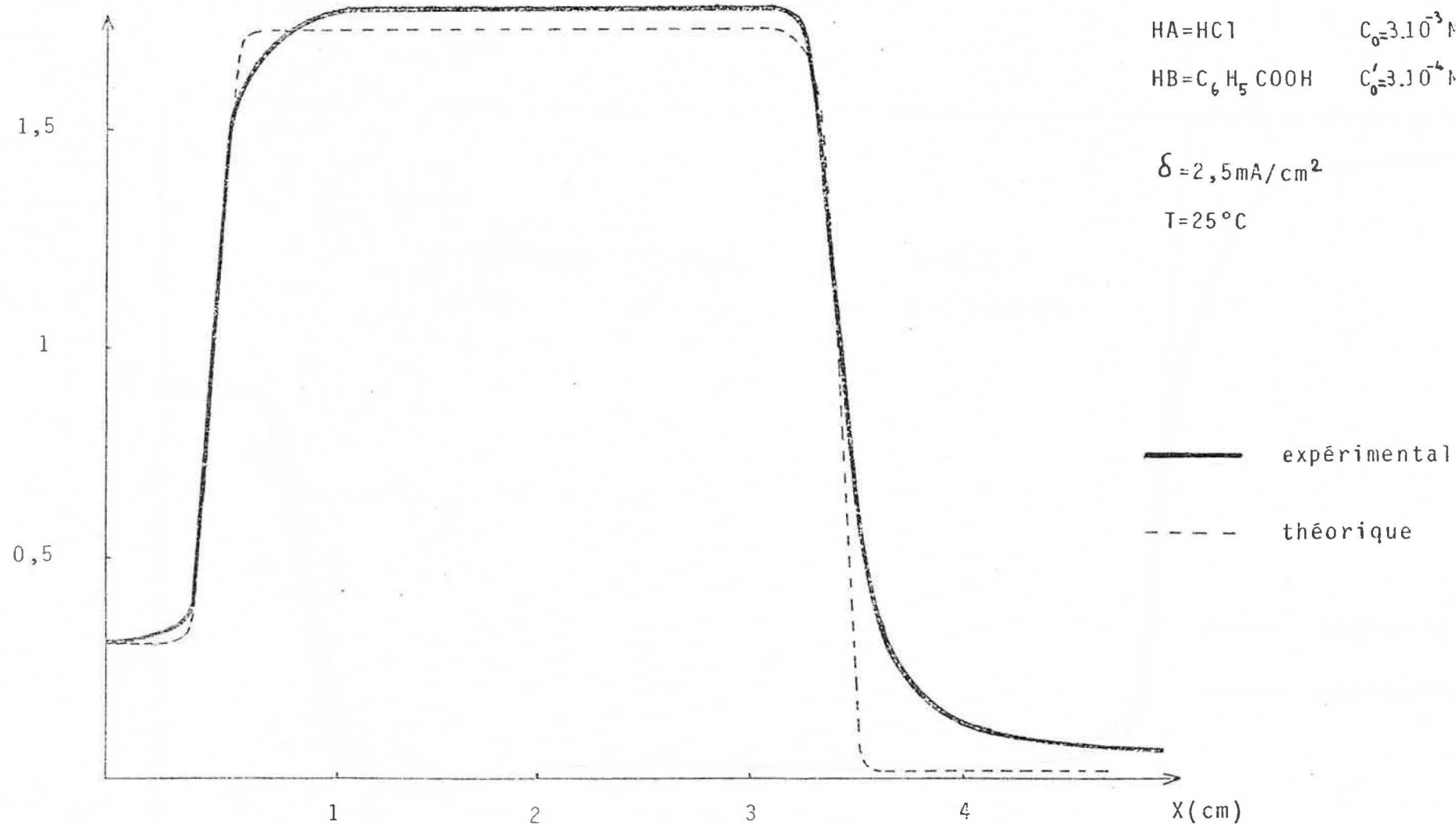


Fig.42 : Application d'un courant électrique à un mélange de deux acides. Profil de concentration de l'acide le plus lent (acide benzoïque).

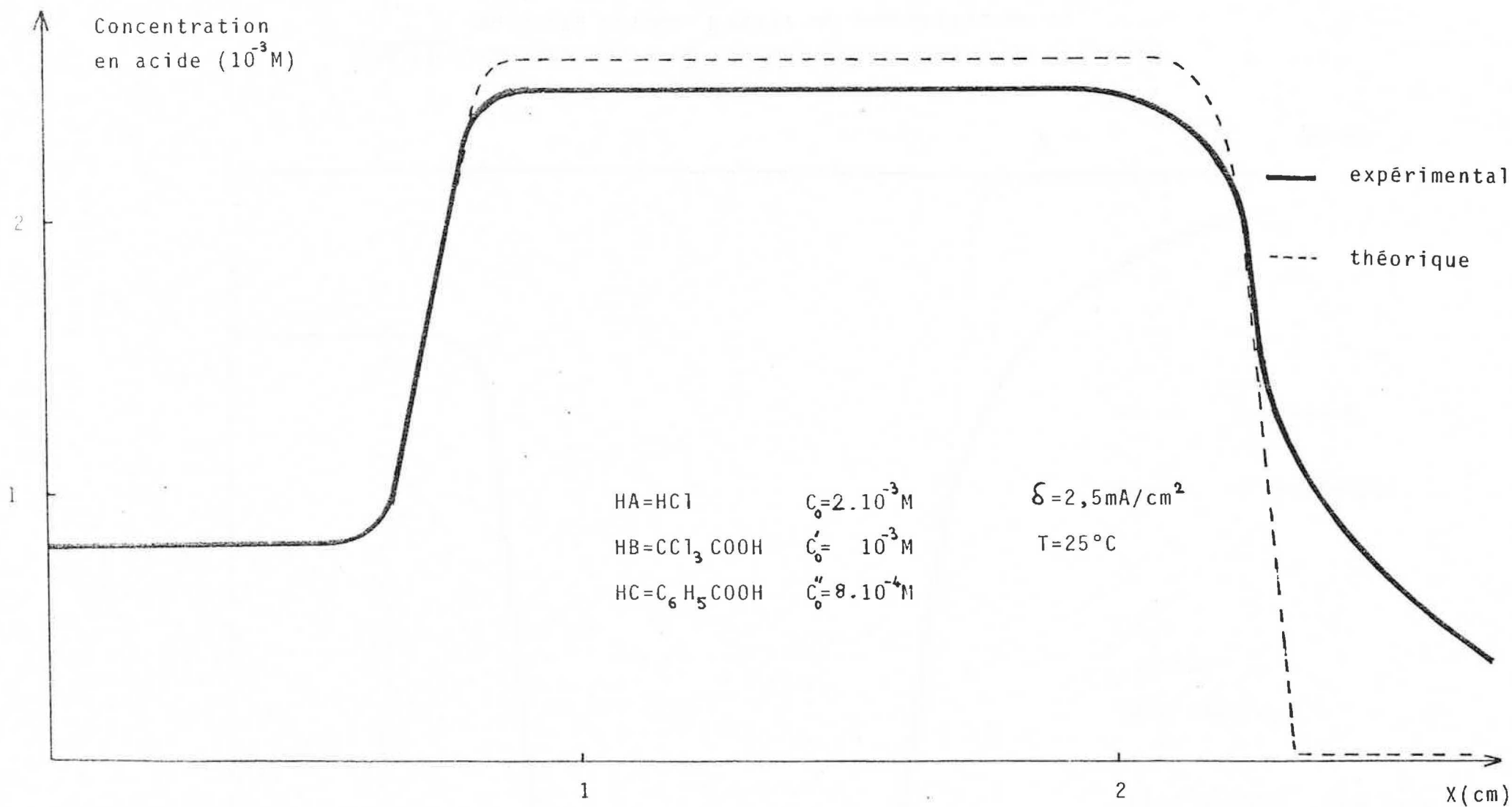


Fig.43 : Application d'un courant électrique à un mélange de trois acides. Profil de concentration de l'acide le plus lent (acide benzoïque).

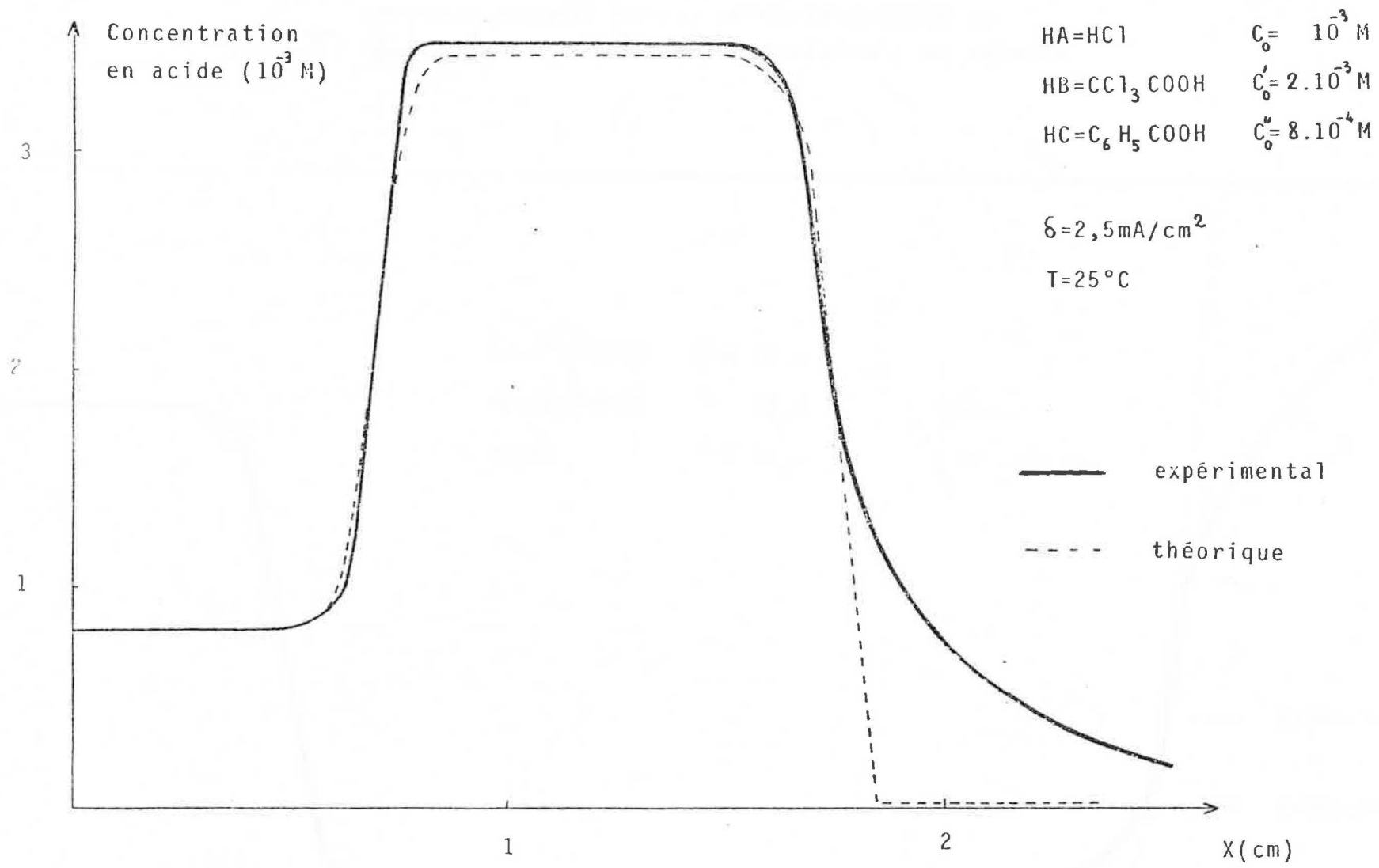


Fig.44 : Application d'un courant électrique à un mélange de trois acides. Profil de concentration de l'acide le plus lent (acide benzoïque).

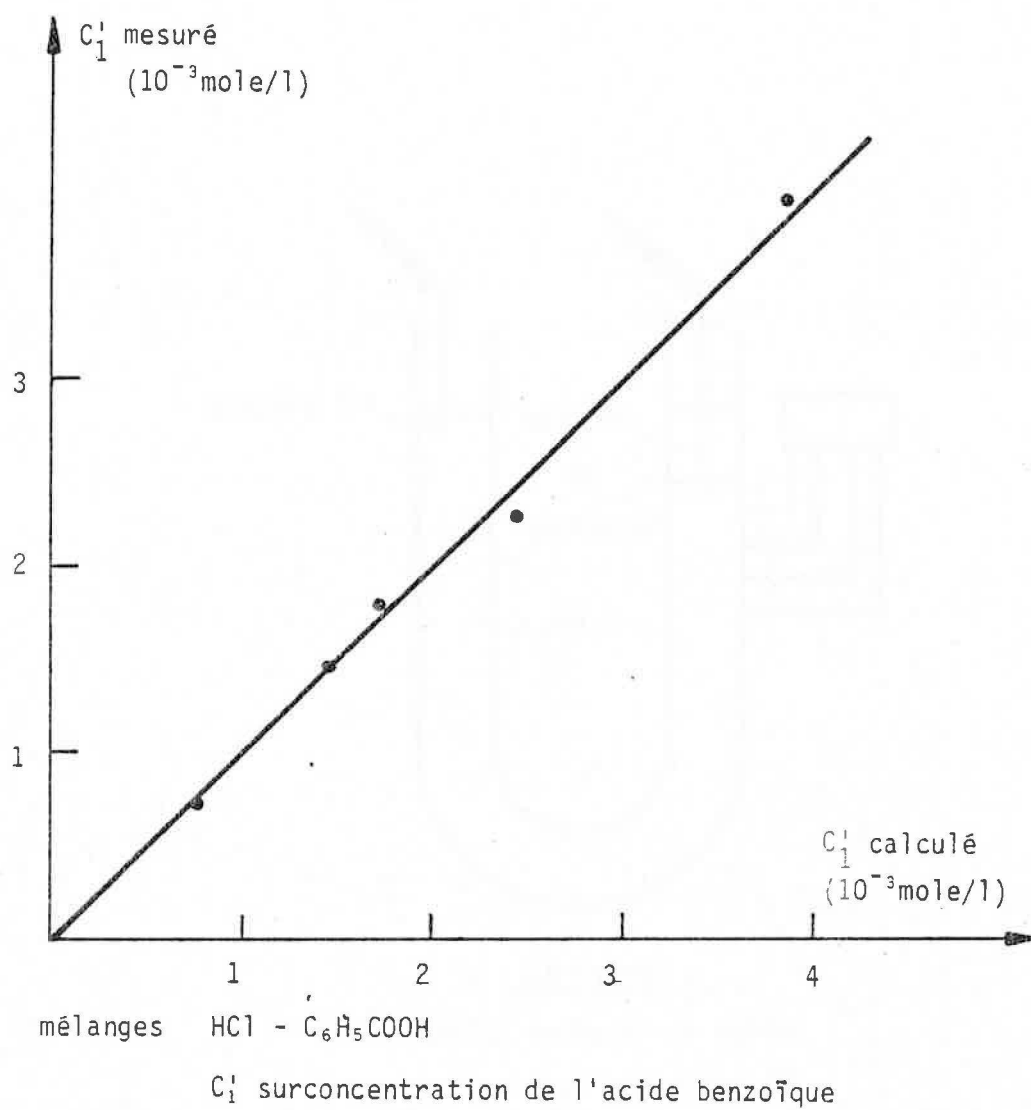


Figure 45

Comparaison entre surconcentrations
 calculées (formule 22) et observées par spectrophotométrie.

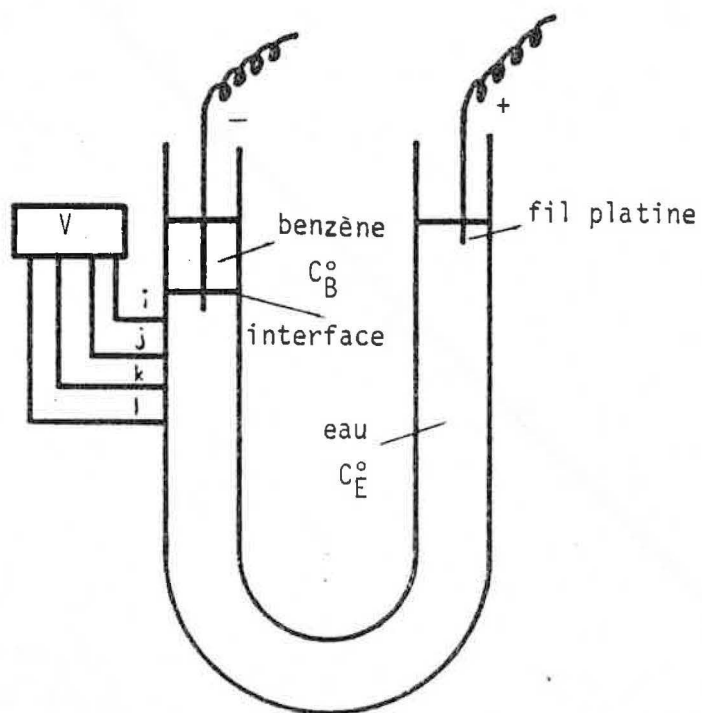


Figure 46

Etude du cas d'un acide
dissous dans deux phases :
tube de mesure pour la
méthode des sondes

IV MODIFICATION DES TRANSFERTS ENTRE PHASES PAR APPLICATION D'UN COURANT ELECTRIQUE

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux modifications apportées par le passage d'un courant électrique constant dans une solution aqueuse au contact d'une seconde phase. Cette seconde phase pourra être soit un liquide non conducteur, qui contiendra alors un acide dilué déjà présent dans l'eau, soit un sel solide quasiment insoluble complètement immergé dans l'eau. Les expériences ont porté sur l'eau et le benzène contenant de l'acide picrique ou de l'acide benzoïque d'une part et sur du sulfate de strontium immergé dans de l'eau d'autre part. Dans le premier cas les mesures ont été réalisées par la méthode des sondes déjà décrite et à l'aide de dosages spectrophotométriques. On détermine ainsi le taux d'extraction de l'acide contenu dans le benzène en fonction du temps. Dans le second cas les mesures résultent de dosages indirects des ions strontium par potentiométrie. Elles permettent de relier la quantité de courant à la masse de sel dissous.

4.1. ETUDE DU SYSTEME EAU-BENZENE-ACIDE DISSOUS

4.1.1. ETUDE PAR LA METHODE DES SONDES

4.1.1.1. Conditions expérimentales

Le tube en U (Fig. 46) identique à ceux déjà décrits muni de sondes latérales de mesure, est rempli d'une solution d'acide dilué (concentration comprise entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-3}$ M quantité : 10 cm³ environ). Cette solution est surmontée dans la branche cathodique du tube, qui contient les sondes, d'une faible quantité de benzène (1 à 3 cm³) dans lequel le même acide a été dissous. Au temps $t = 0$ les concentrations en acide dans l'eau C_E et dans le benzène C_B sont choisies de telle façon que l'équilibre de partage de l'acide entre les deux phases soit réalisé. On applique alors un courant constant et on enregistre au cours du temps ΔV^{ij} et ΔV^{kl} . L'interface entre les deux phases se trouve de 3 à 5 mm environ au-dessus de la première sonde.

4.1.1.2. Résultats et commentaires

Le tableau suivant rassemble les conditions opératoires et les résultats de mesure de quelques expériences. Dans ce tableau la mobilité u , calculée à la concentration C_E , est ensuite ramenée à sa valeur u° à dilution infinie par application de la correction de Fuoss-Onsager. Le taux d'extraction η et le paramètre sans dimension $X = \frac{Q_A^{eff}}{Q_A^{elec}}$ ont été définis au paragraphe 3.5 de la

première partie. η se calcule par bilan matière sur l'acide : l'eau introduite dans le tube (volume V_E , concentration initiale C_E^0) est récupérée en fin d'expérience et l'acide résiduel dosé. η peut donc se mesurer en fonction du temps, avant ou après l'apparition d'une zone frontière, repérée sur les courbes $\Delta V^{ij} = f(t)$.

Acide	C_E^0 ($10^{-3}M$)	C_B^0 ($10^{-3}M$)	V_E (cm^3)	V_B (cm^3)	δ (mA/cm ²)	η (%)	$X = \frac{Q_A^{eff}}{Q_A^{elec.}}$	$u^0 (10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1})$
picrique $t_A = 0,070$	5,05	5,08	10,3	1,0	2,0	100	1,84	3,28
	"	"	10,8	1,5	3,5	100	1,98	3,48
	"	"	"	"	2,5	98,4	1,51	3,06
	"	"	"	"	"	78,2	0,83	{ pas de frontière
	"	"	"	1,0	1,0	47,2	0,87	
benzoïque $t_A = 0,082$	5,32	35,6	11,0	1,0	2,5	94,7	1,41	2,89
	2,80	9,74	"	"	2,0	90,0	1,04	{ pas de frontière
	3,90	18,0	10,8	1,5	5,0	77,9	0,92	

La comparaison des courbes expérimentales $\Delta V^{ij} = f(t)$ et des valeurs de η nous montre que :

- 1) la solution garde une composition constante tant que la phase benzénique n'est pas épurée en acide.
- 2) La frontière mobile n'est détectée que pour un taux d'extraction voisin de 100 % donc à l'épuration complète.
- 3) Cette détection se produit pour des valeurs de X nettement supérieures à 1 ; il faut en effet du courant supplémentaire pour épurer, en plus du benzène, la colonne d'eau comprise entre l'interface et la première sonde.

Outre les erreurs expérimentales sur η , dues aux faibles volumes mis en jeu, le calcul de la mobilité u^0 est entaché d'une imprécision un peu supérieure à celle qu'on aurait lors d'une mesure en phase homogène. Ceci est vraisemblablement dû à une évaporation non négligeable du benzène au cours du temps qui provoque un déplacement d'ensemble des liquides, ainsi qu'à des phénomènes parasites qui rendent les courbes expérimentales plus difficiles à exploiter.

4.1.2 LES BILANS MATIERES

Afin d'obtenir des résultats plus précis, nous avons été amenés à utiliser une cellule de géométrie différente dans laquelle les volumes traités sont plus importants. Les bilans permettent alors de suivre l'épuration en acide du benzène au cours du temps et fournissent des renseignements quantitatifs sur les transferts.

4.1.2.1 Loi de partage du soluté entre les deux phases

Avant d'envisager l'influence du champ électrique sur les transferts nous avons dû préciser la loi de partage à l'équilibre de l'acide entre les deux phases. On trouvera à ce sujet des renseignements plus précis dans l'annexe (8).

Il ressort de cette étude que, dans le domaine de concentration qui nous intéresse (10^{-2} à 10^{-4} M) les concentrations à l'équilibre de l'acide dans chacune des deux phases obéissent à une relation de la forme :

$$C_B = a C_E^2 + b C_E \quad (10)$$

où C_B est la concentration de l'acide en mole/l, à l'équilibre, dans le benzène.

C_E est la concentration de l'acide en mole/l, à l'équilibre, dans l'eau.

a et b sont deux constantes dont la valeur à 25° C est donnée dans le tableau ci-dessous :

soluté	a (l/mole)	b (sans dimension)	domaine de validité
acide picrique	$1,84 \cdot 10^2$	0,125	$0 \leq C_E \leq 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
acide benzoïque	$1,13 \cdot 10^3$	0,479	$0 \leq C_E \leq 10^{-2} \text{ M}$

Le partage est en faveur du benzène pour $C_E > 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (acide picrique) ou pour $C_E > 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (acide benzoïque). Aux concentrations plus faibles le partage est en faveur de la phase aqueuse. Le coefficient de partage n'est donc pas constant et la forme parabolique de la relation (10) s'explique par un phénomène de dimérisation de l'acide, à l'état moléculaire dans le benzène (81). Nous avons considéré cette relation comme un résultat d'expérience (annexe 8) sans chercher à en expliquer la raison. En effet une telle discussion nous aurait entraînés dans des développements théoriques en dehors de notre sujet propre.

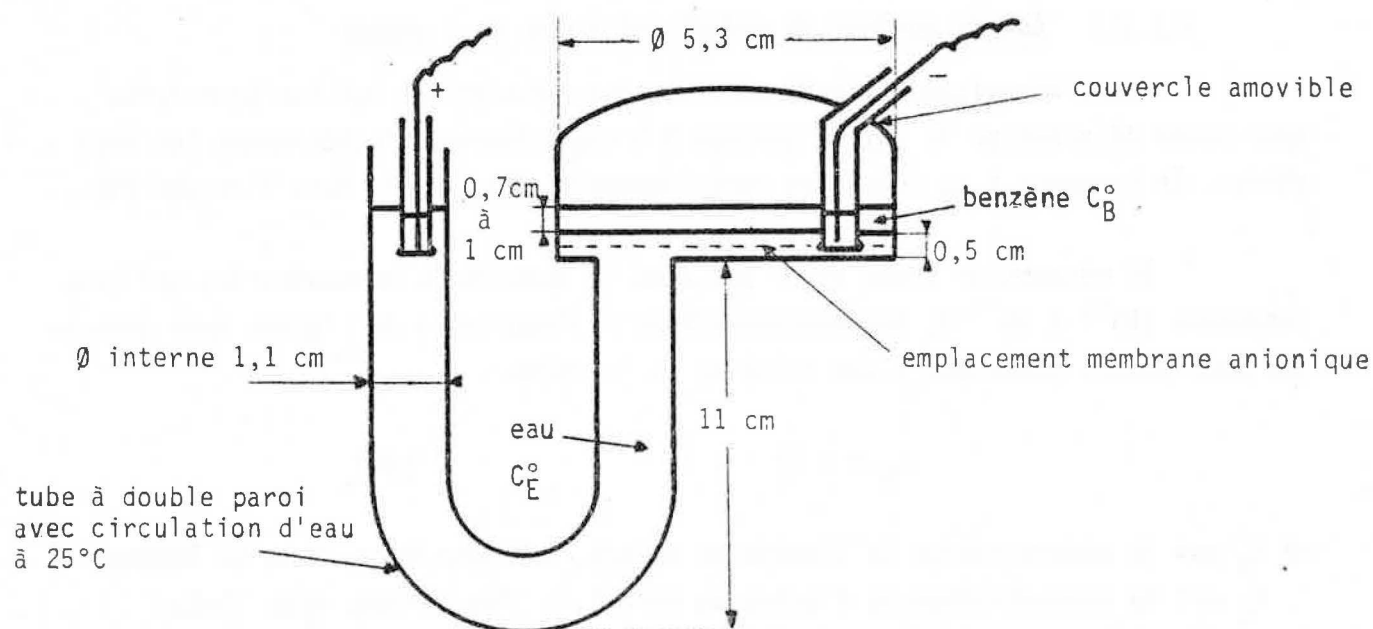


Figure 47

Cellule expérimentale pour l'étude d'un acide dissous dans deux phases.

4.1.2.2. Conditions expérimentales et principe des mesures

La cellule (Fig. 47) comporte une double paroi permettant la circulation d'un bain d'eau maintenu à $T = 25^\circ \text{ C}$. Sa forme générale est celle d'un U surmonté à une extrémité d'un réservoir beaucoup plus large dans lequel on établit l'interface eau-benzène. Les électrodes sont de simples fils de platine (diamètre 0,5 à 1 mm) contenus dans de petits tubes en verre (diamètre interne 5 à 7 mm) obturés à leur extrémité inférieure par du papier cellophane. Ce montage présente un triple avantage :

- il empêche tout contact physique ou électrique entre le platine de l'électrode et le benzène.
- il permet d'évacuer les produits gazeux dus aux réactions d'électrode sans perturber le benzène ni l'interface.
- il permet de limiter la diffusion des produits éventuels de dégradation consécutifs aux réactions anodique et cathodique au voisinage de l'électrode correspondante.

Enfin le réservoir est surmonté d'un couvercle permettant de limiter dans le temps l'évaporation du benzène.

Compte tenu du type de cellule (double paroi, grand diamètre...) nous n'avons pu effectuer de mesure directe in situ de concentration en acide par une méthode spectrophotométrique.

Les mesures sont réalisées de la manière suivante : partant de volumes connus de chacune des deux phases pour lesquelles les concentrations respectives C_B^0 et C_E^0 en acide sont bien déterminées, on laisse passer dans la phase aqueuse un courant continu constant I pendant un temps fixé t . On récupère ensuite le benzène pour y doser l'acide restant. Dans le cas de l'acide benzoïque, le dosage est fait directement par spectrofluorimétrie moléculaire ou par spectrophotométrie I.R. (cf. annexe 7). Dans le cas de l'acide picrique le dosage est fait de façon indirecte. On extrait par de l'eau pure une partie de l'acide restant dans le benzène, puis on dose dans cette eau, par spectrophotométrie d'absorption, l'acide ainsi recueilli. Connaissant la loi de partage et les quantités de benzène et d'eau pure employés, on en déduit la concentration de l'acide dans le benzène avant l'opération d'extraction. Cette concentration est ensuite corrigée pour tenir compte de l'évaporation du benzène et donne finalement la concentration résiduelle C_B^r . On a déjà défini le taux d'extraction η par :

$$\eta = 1 - \frac{C_B^r}{C_B^0} \quad (27)$$

Il dépend bien entendu des conditions initiales mais aussi de la quantité de courant passée à travers la phase aqueuse. Cette quantité est ramenée au nombre sans dimension $X = \frac{Q_A^{eff}}{Q_A^{elec}}$ défini précédemment, ce qui permet de comparer entre elles toutes les mesures

4.1.2.3 Résultats des mesures

Trois séries de mesures ont été réalisées en partant de conditions initiales différentes. Dans la première série l'acide n'est présent, initialement, que dans le benzène. Dans la deuxième série l'acide est dissous, au départ, dans les deux phases et l'équilibre de partage est établi. De plus dans la troisième série une membrane anionique est placée dans l'eau au voisinage de l'interface.

4.1.2.3.1 Système diphasé initialement hors équilibre

Les résultats et les conditions expérimentales indiqués ci-après correspondent aux courbes des figures (48) et (49).

- Acide picrique

$$V_E = 40 \text{ cm}^3$$

$$C_E^0 = 0.M$$

$$\eta \text{ équilibre} = 61 \% \text{ pour } I = 0 \quad t = \infty$$

$$V_B = 20 \text{ cm}^3$$

$$C_B^0 = 2.10^{-2} M$$

$X = \frac{Q_A^{eff}}{Q_A^{elec}}$	0,110	0,169	0,399	0,574	0,675
$\eta (\%)$	59,0	64,8	84,5	96,5	99,9

- Acide benzoïque

$$V_B = 15 \text{ cm}^3$$

$$C_B^0 = 2.10^{-2} M$$

$$\eta \text{ équilibre variable pour } I = 0 \quad t = \infty$$

$$V_E = \text{variable}$$

$$C_E^0 = 0.M$$

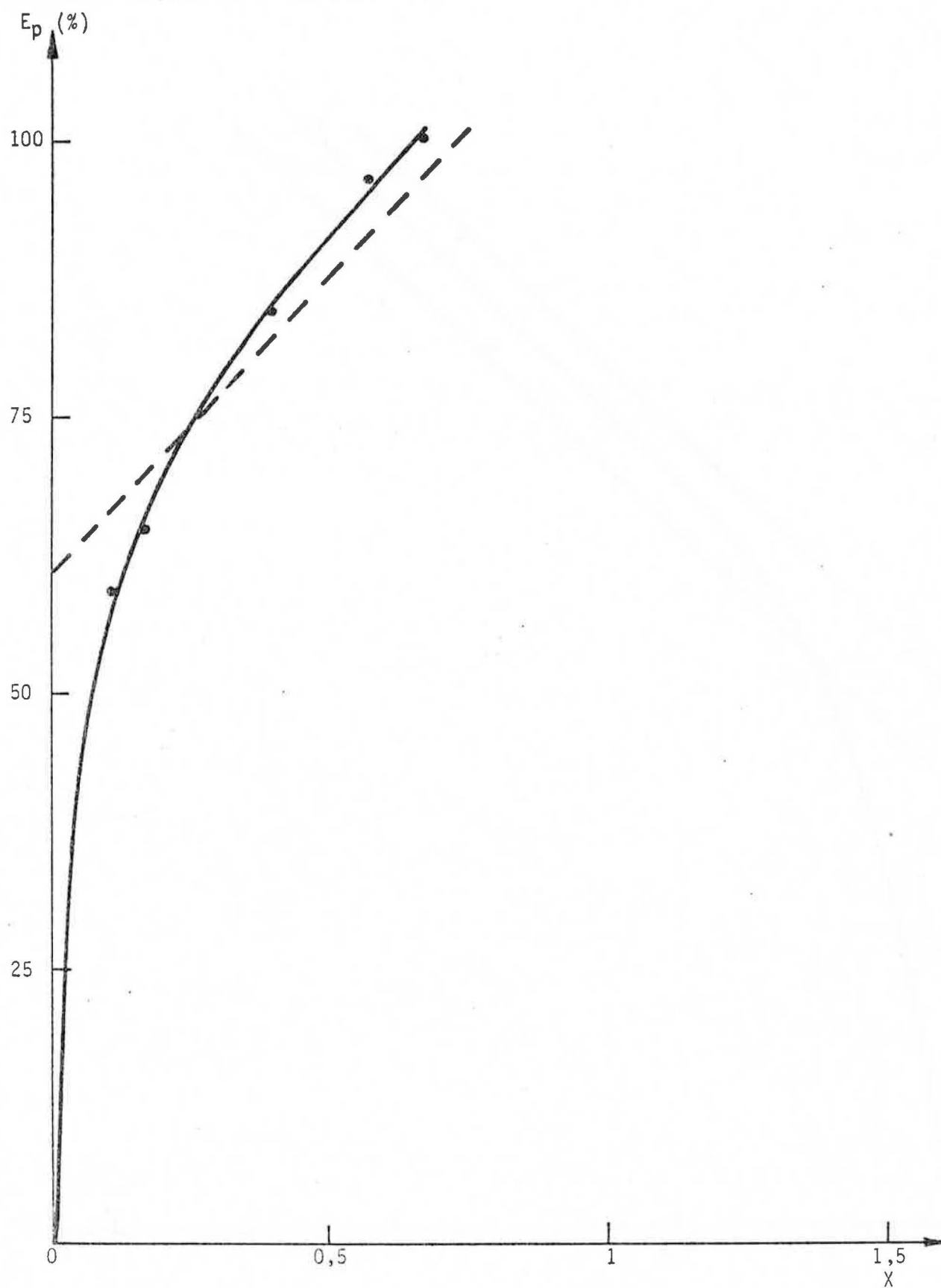


Figure 48

Epuration du benzène en fonction
du courant passé (cas de l'acide
picrique) $Q_B^0 = 4 \cdot 10^{-4}$ mole

$$Q_E^0 = 0$$

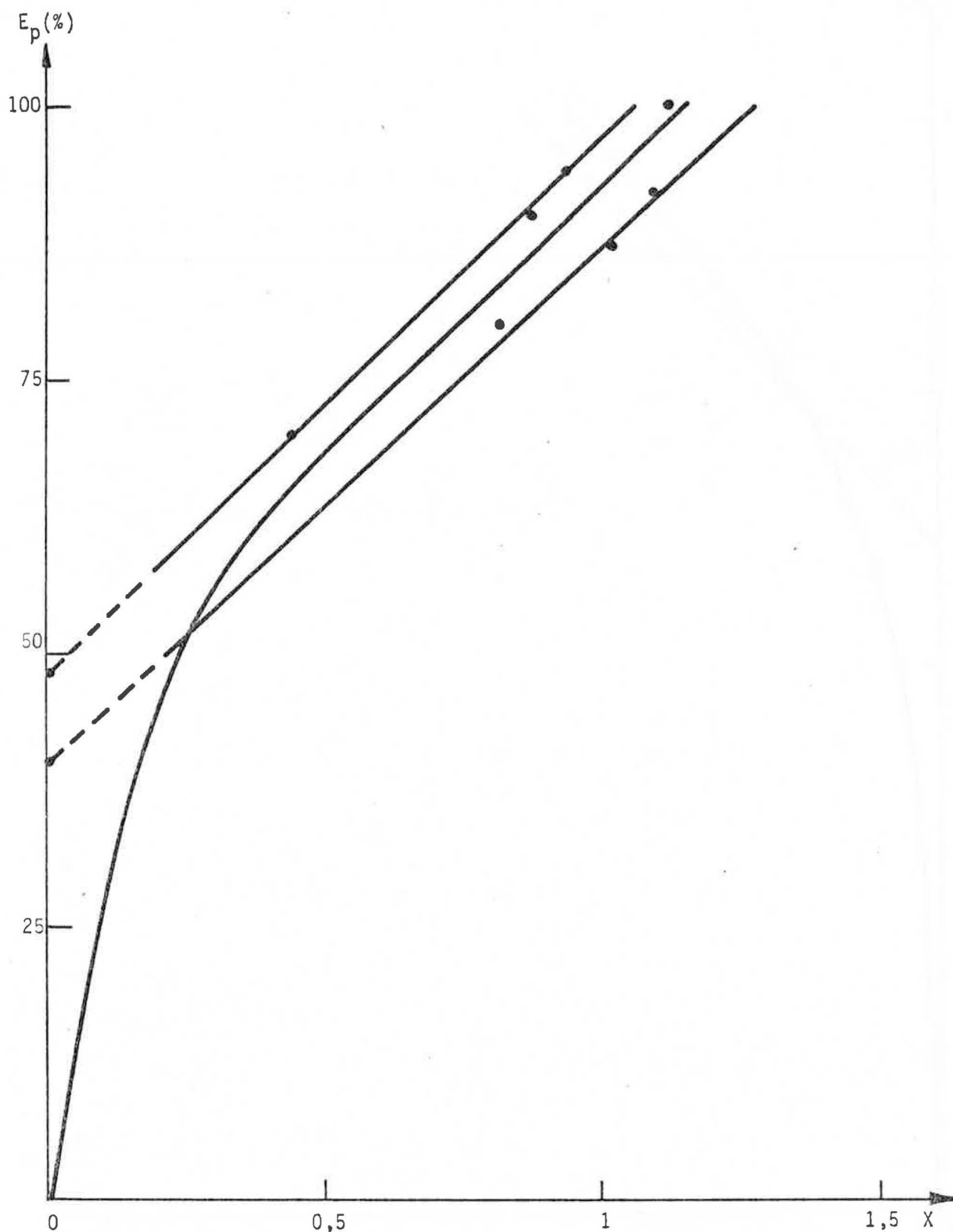


Figure 49

Epuration du benzène en fonction
du courant passé (cas de l'acide
benzoïque)

$$Q_B^0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

$$Q_E^0 = 0$$

$X = \frac{Q_A^{eff}}{Q_A^{elec}}$	0,47	0,82	0,88	0,94	1,02	1,10	1,12
η (%)	70	80	90	94	87	92	100
V_E (cm ³)	45	50	50	40	60	40	45
η équilibre (%)	44	47	47	40	53	40	44

En l'absence de courant électrique, il y a transfert d'acide du benzène dans l'eau, à cause du déséquilibre initial. Après transfert entre phases, l'acide diffuse dans toute la phase aqueuse et on atteint l'état d'équilibre au bout d'un temps assez long (plusieurs heures). Ces phénomènes sont facilement observés dans le cas d'un acide coloré comme l'acide picrique.

En présence de courant, ce processus est accéléré et on est ramené au cas d'un système initialement équilibré (§4.1.2.3.2): extraction proportionnelle au courant, formation puis migration de la frontière. L'extraction complète est obtenue pour des valeurs de X bien inférieures à 1. En effet, le transfert est dû, certes à l'électromigration, mais aussi à la diffusion résultant du déséquilibre initial. Les figures (48) et (49) montrent bien ce phénomène. On distingue une première zone pour laquelle la diffusion est prépondérante suivie d'une seconde zone, linéaire et parallèle à la première bissectrice, au cours de laquelle le transfert n'est dû qu'à l'électromigration.

4.1.2.3.2 Système diphasé initialement équilibré

Les données expérimentales et les résultats obtenus figurent dans les deux tableaux ci-dessous qui correspondent aux figures (30) et (31)

- Acide picrique $t_A = 0,0681$ $\delta = 4 \text{ mA/cm}^2$ dans tube en U

$V_E = 40 \text{ cm}^3$
 $V_B = 20 \text{ cm}^3$
 $C_E^0 = 7,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $C_B^0 = 10^{-2} \text{ M}$

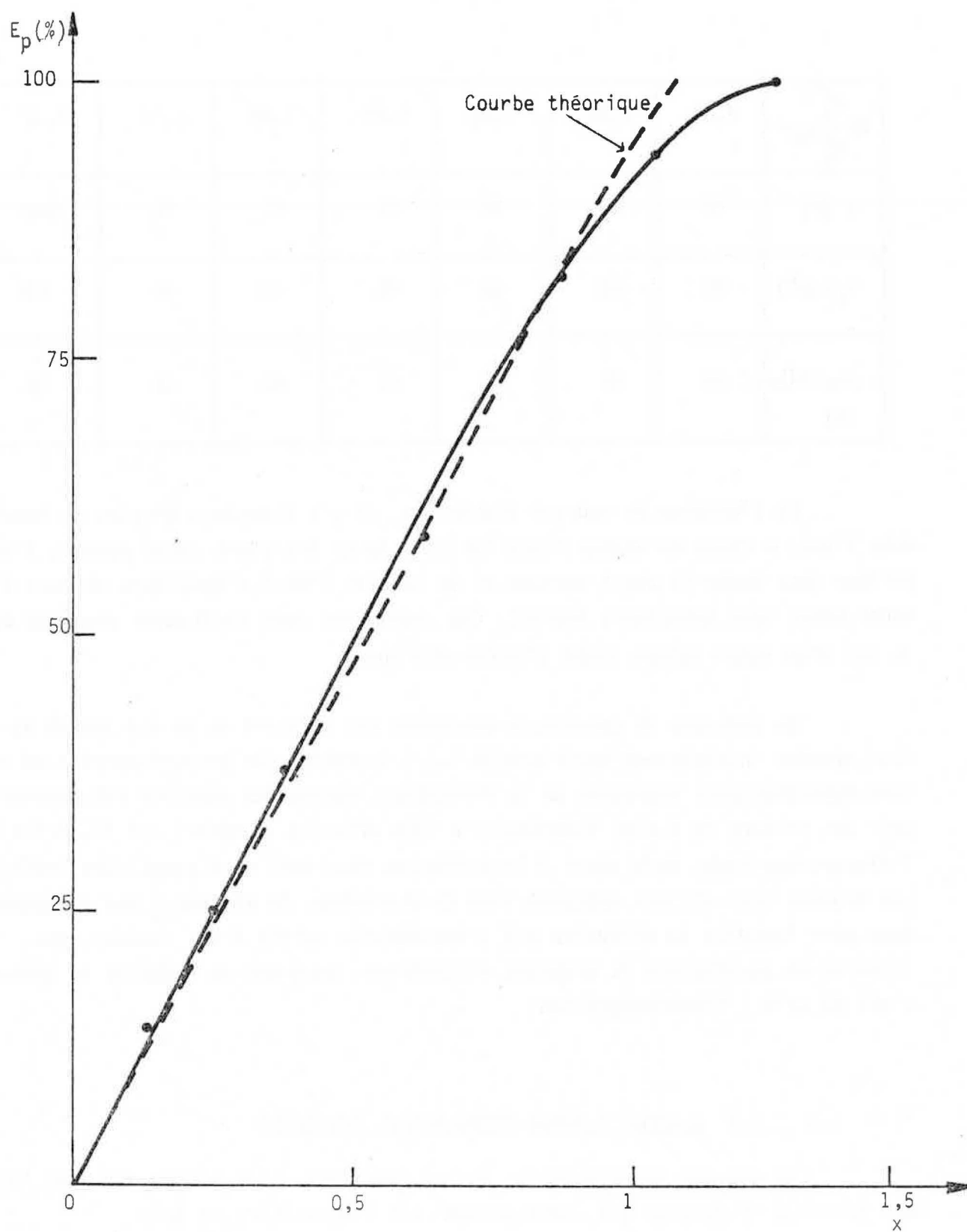


Figure 30

Epuration du benzène en fonction du courant
passé (cas de l'acide picrique)

$$Q_B^0 = 2.10^{-4} \text{ mole}$$

$$\delta = 4 \text{ m A/cm}^2$$

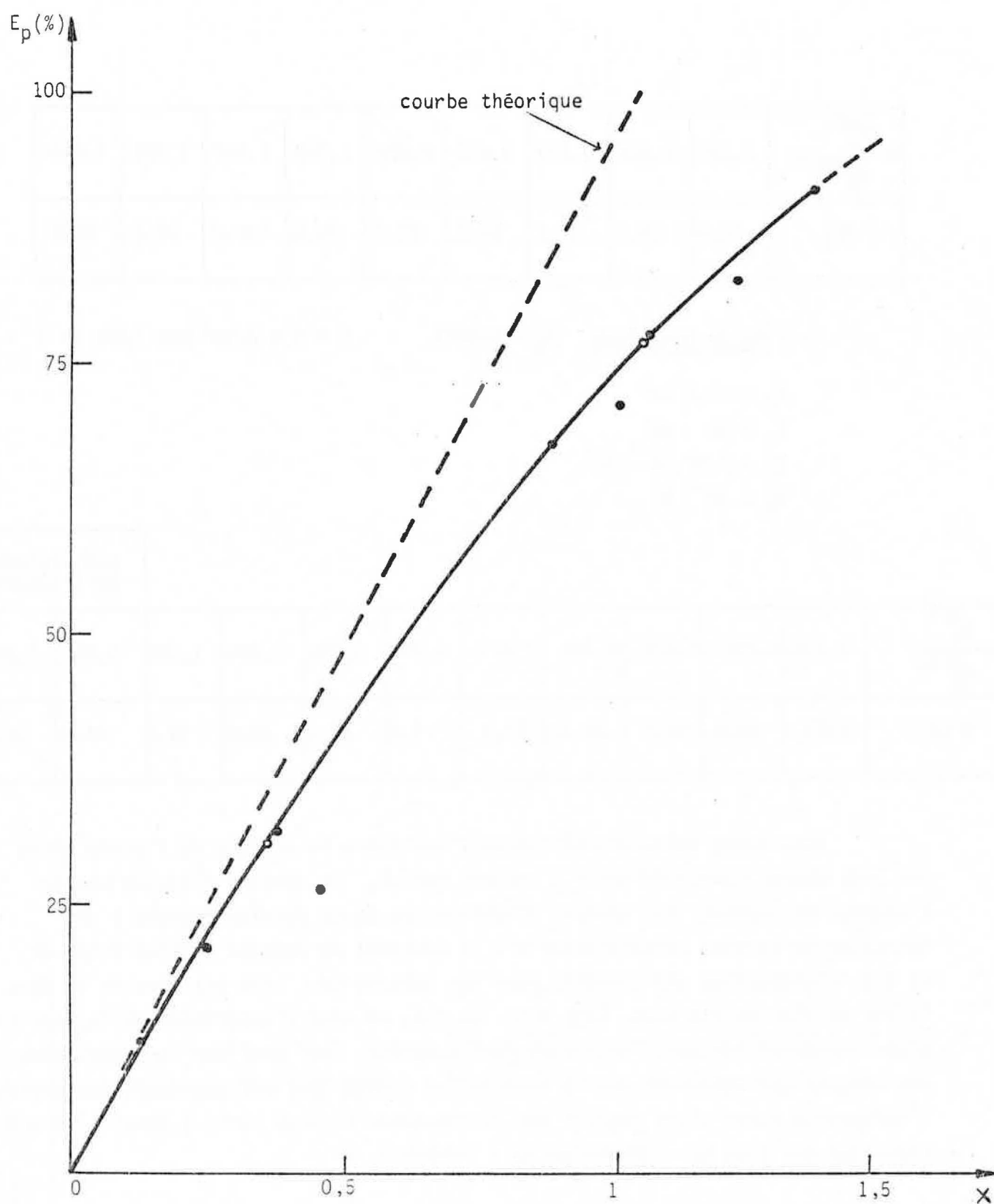


Figure 31

Epuration du benzène en fonction du courant
passé (cas de l'acide benzoïque)

$$Q_B^0 = 2.10^{-4} \text{ mole}$$

$$\delta = 4 \text{ m A/cm}^2$$

$X = \frac{Q_A^{eff}}{Q_A^{elec}}$	0,124	0,246	0,373	0,625	0,875	1,000	1,037	1,250	1,253
η (%)	14,4	24,7	37,7	59,0	82,2	75,5	93,2	99,7	99,8

- Acide benzoïque $t_A = 0,0821$ $\delta = 4 \text{ m A/cm}^2$ dans tube en U

$$V_E = 40,4 \text{ cm}^3$$

$$V_B = 20 \text{ cm}^3$$

$$C_E^0 = 2,77 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_B^0 = 10^{-2} \text{ M}$$

										avec agitation de l'interface	
$X = \frac{Q_A^{eff}}{Q_A^{elec}}$	0,126	0,250	0,376	0,460	0,877	1,001	1,050	1,206	1,348	0,357	1,040
n (%)	12,1	20,8	31,6	26,5	67,5	71,2	77,5	82,3	90,9	30,6	76,9

Dans cette série d'expériences, l'équilibre de partage de l'acide entre les deux phases étant réalisé à l'instant initial, le système n'évolue pas en l'absence de courant. Par contre, l'application de ce dernier conduit à une épuration du benzène proportionnelle à la quantité de courant utilisé (Fig. 30 et 31). L'extraction est complète pour des valeurs de X très voisines de 1, dans le cas de l'acide picrique. Dans tous les cas, on note l'apparition et la migration d'une frontière lorsque l'extraction est complète. Ceci confirme les hypothèses des calculs qui postulent que le transfert à l'interface est quasiment instantané, l'extraction étant alors régulée par le phénomène le plus lent, à savoir l'électromigration des ions qui s'éloignent de l'interface.

Par contre, dans le cas de l'acide faible, à courant égal, l'extraction est plus lente et le benzène n'est totalement épuré que pour des valeurs de X supérieures à 1. Une résistance de transfert, supérieure dans ce cas, ne suffit pas à expliquer le phénomène. En effet, lorsqu'on agite l'interface, on obtient les mêmes résultats que sans agitation. Ici encore nous sommes conduits à attribuer l'écart observé à l'effet thermique. A densité de courant identique et pour des quantités, à transférer dans un même temps, équivalentes, $E \cdot \delta$ est plus grand. Il en résulte des microcourants de convection qui, peu à peu, détruisent la frontière

en cours de formation et la remplacent par un gradient beaucoup plus étalé. On n'atteint alors l'épuration complète du benzène que pour un appauvrissement très étendu de la zone d'eau proche de l'interface, ce qui entraîne la baisse du rendement électrique de l'extraction.

4.1.2.3.3. Système pourvu d'une membrane anionique

La cellule utilisée est celle de la figure (47) dans laquelle une membrane anionique R. P. est immergée dans l'eau au voisinage de l'interface et obture complètement le tube. Cette membrane laisse passer de façon préférentielle les anions, ce qui a pour conséquence d'accroître très sensiblement leur nombre de transport dans la zone où se trouve la membrane. Les résultats obtenus dans deux séries de mesures sont rassemblés ci-dessous. Dans la première série, une même membrane a été utilisée, dans la seconde, chaque mesure a été effectuée en partant d'une membrane neuve trempée dans l'eau cinq minutes avant l'application du courant. Le nombre X a été calculé en conservant les valeurs précédemment adaptées pour le nombre de transport en l'absence de membrane. Seul, l'acide picrique a fait l'objet de cette étude. Le tableau suivant et la figure (50) donnent les principaux résultats.

$$\begin{aligned} V_E &= 50 \text{ cm}^3 & V_B &= 20 \text{ cm}^3 \text{ (série 1) ou } 10 \text{ cm}^3 \text{ (série 2)} & \mathcal{E} &= 4 \text{ mA/cm}^2 \\ C_E^0 &= 7,04 \cdot 10^{-3} \text{ M} & C_B^0 &= 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

	Série 1						Série 2					
X	0,119	0,153	0,090	0,106	0,068	0,165	0,051	0,102	0,152	0,203	0,254	
η (%)	83,6	68,5	35,8	32,6	22,4	32,1	17,3	43,1	53,3	76,5	84,2	
$\frac{\eta}{X}$	7,03	4,48	3,98	3,08	3,29	1,95	3,39	4,23	3,51	3,77	3,31	

L'épuration du benzène est plus rapide que lors des expériences sans membrane car la fraction du courant total transportée par les anions A^- est plus importante. Dans la première série les résultats sont fournis dans un ordre chronologique et mettent en évidence un vieillissement rapide de la membrane. Celle-ci se colore, ce qui montre qu'elle fixe de l'acide et se sature peu à peu, perdant ainsi progressivement de son efficacité. La seconde série, par contre, montre que l'épuration est proportionnelle à la quantité de courant si on élimine l'effet du vieillissement en changeant de membrane.

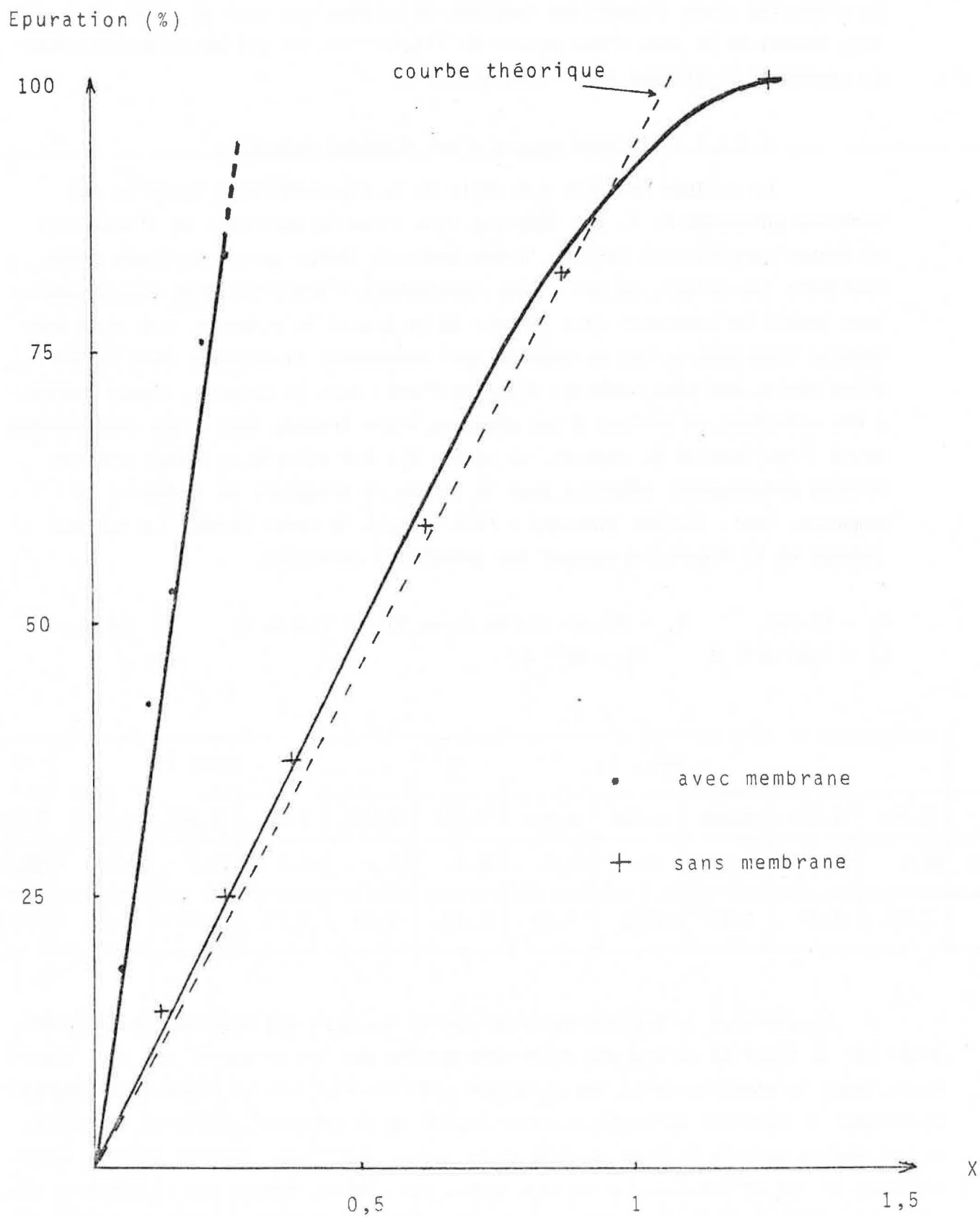


Fig.50 : Epuration du benzène en fonction du courant passé (cas de l'acide picrique).

$$Q_b^0 = 2.10^{-4} \text{ mole}$$

$$\delta = 4 \text{ mA/cm}^2$$

L'épuration peut être caractérisée par une "efficacité" que nous définissons comme le rapport $R = \frac{n}{X}$. Si l'on compare les essais sans et avec membrane on obtient :

- acide picrique sans membrane : $R_9 = 0,93$ (moyenne sur 9 valeurs)
- acide picrique avec membrane (2^e série) : $R_5 = 3,65$ (moyenne sur 5 valeurs).

L'emploi d'une membrane permet donc de multiplier "l'efficacité" (donc aussi le nombre de transport de l'acide) par 4 environ. Ce résultat est sans doute susceptible d'être amélioré par l'emploi de membrane plus performante que celle que nous avons utilisée.

L'application d'un champ électrique permet donc d'atteindre une épuration complète du benzène en partant d'un volume faible d'eau en une seule opération contrairement au cas de l'extraction liquide-liquide. A titre de comparaison si l'on opère par la méthode classique en mettant en contact à chaque opération un même volume V_B de benzène contenant de l'acide picrique ($C_B^0 = 10^{-2}$ M) avec des volumes successifs identiques d'eau pure ($V_E = V_B$), il faut six opérations successives consommant un volume d'eau $V = 6 V_B$ pour atteindre l'épuration complète. Avec un volume d'eau $V_E = 2V_B$ à chaque opération, il faut quatre opérations et un volume total $V = 8 V_B$ pour atteindre l'épuration complète.

L'étude de l'application d'un champ électrique à une phase aqueuse acide, au contact d'une phase non conductrice et contenant le même acide, montre que les phénomènes caractéristiques de l'application d'un courant électrique à une solution acide homogène ne sont pas modifiés. On observe toujours la formation spontanée et la migration d'une frontière séparant une zone acide, de composition homogène, d'une colonne d'eau, adjacente à la seconde phase, et dont la longueur croît avec le temps. La seule différence tient au fait que cette frontière ne se forme que lorsque la seconde phase a été épurée en acide. En effet, l'électromigration, qui provoque le départ de l'acide contenu dans l'eau en direction de l'anode, est compensée par le transfert à l'interface entre les deux phases. Il s'en suit une épuration progressive de la phase benzénique en acide, le taux d'extraction étant proportionnel au courant et au nombre de transport de l'acide en phase aqueuse.

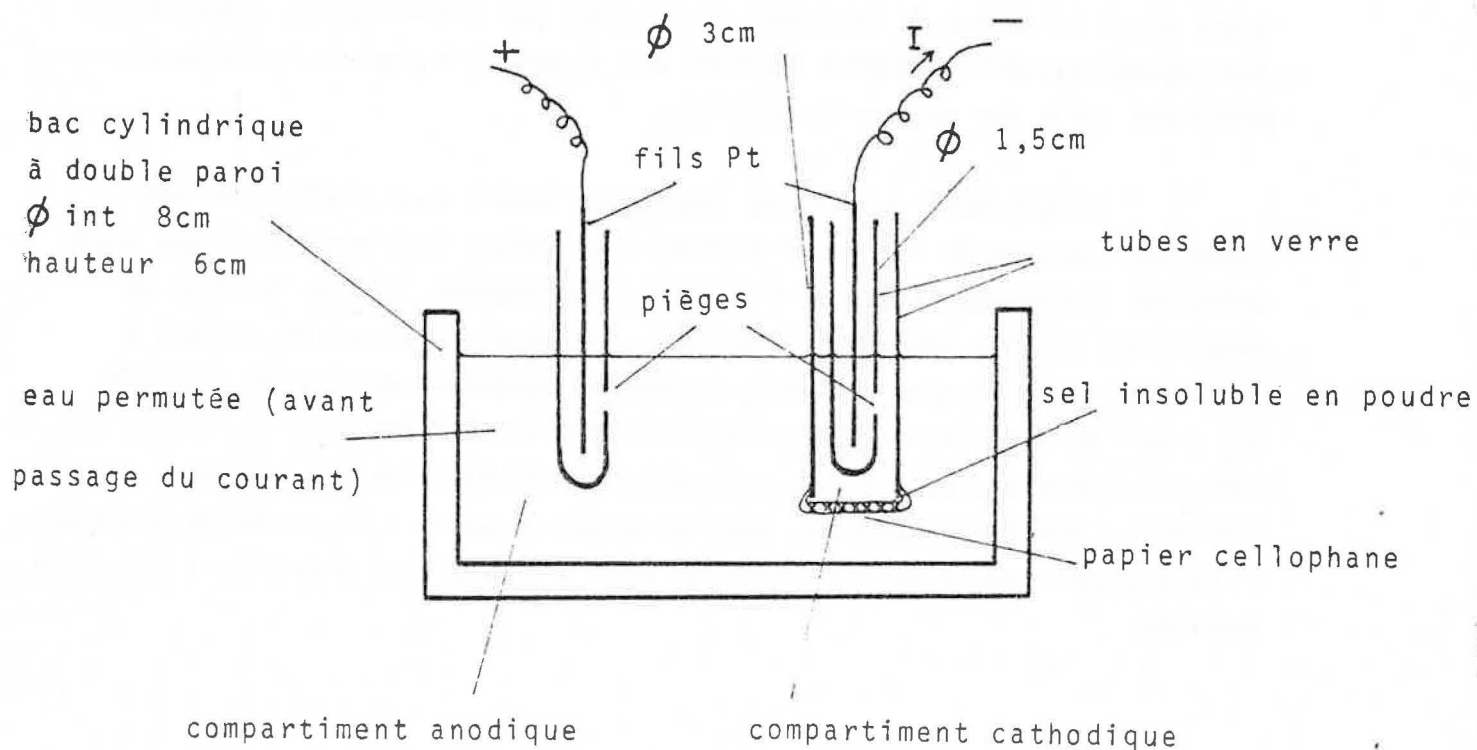


Fig.51 : Application d'un courant électrique à la dissolution d'un sel insoluble.

4.2. ETUDE DU SYSTEME EAU - SEL INSOLUBLE

4.2.1. Conditions expérimentales

La cellule expérimentale est représentée sur la figure 51. Elle comporte un bac cylindrique en verre à double paroi qui permet la circulation d'eau maintenue à 25°C. Dans ce bac plonge un tube en verre vertical, obturé à sa partie inférieure par deux feuilles de papier cellophane entre lesquelles est emprisonné le sel insoluble. Dans notre cas, il s'agit de sulfate de strontium dont la solubilité dans l'eau, à 25°C, est inférieure à 140 mg par litre. La cathode est un fil de platine contenu dans un tube en verre concentrique au premier et qui sert de piège pour les ions strontium atteignant cette zone par électromigration. L'anode est un fil de platine contenu dans un tube (piège anodique) plongeant dans l'eau du bac. L'alimentation H. T. est celle décrite précédemment.

4.2.2. Mode opératoire

Au début de chaque expérience la cellule (volume total 150 cm³) est remplie d'eau permutée et une quantité m^o de sulfate de strontium se trouve ainsi immergée. En l'absence de courant électrique le sel ne se dissout pas. Au bout de quatre jours, par exemple, la quantité dissoute dans l'eau de la cellule (sans agitation) est inférieure à 3 mg alors que l'on peut dissoudre, dans le volume d'eau considéré, environ 21 mg à 25°C. On applique alors un courant d'intensité constante pendant une durée déterminée. Dans une première étape, la d d p aux bornes de la cellule, initialement très élevée (environ 8000 V pour I = 3 mA), décroît rapidement (fig. 52) et se stabilise (vers 150 V pour I = 3 mA) au bout de quelques heures. Cette évolution est liée à la dissolution du sel et à la migration des ions Sr²⁺ et SO₄²⁻ vers les électrodes sous l'effet de la diffusion et du champ électrique, initialement très élevé dans l'eau permutée. Dans une seconde étape, beaucoup plus longue (plusieurs dizaines d'heures), on n'observe plus de variation de la tension, le sel se dissout à vitesse constante, les ions Sr²⁺ et SO₄²⁻ s'accumulent aux électrodes. On constate à la cathode la formation d'un dépôt blanc déliquescent qui tombe ensuite au fond du piège. Il s'agit d'hydroxyde de strontium (solubilité à 25°C : environ 10 g par litre).

On arrête le courant au temps fixé et on recueille le contenu du piège cathodique. Le dosage est alors réalisé par potentiométrie (neutralisation de l'hydroxyde par l'acide sulfurique) ce qui permet de connaître la quantité de sel qui a été dissoute puis transportée par électromigration dans les pièges aux électrodes.

tension entre les
électrodes (volts)

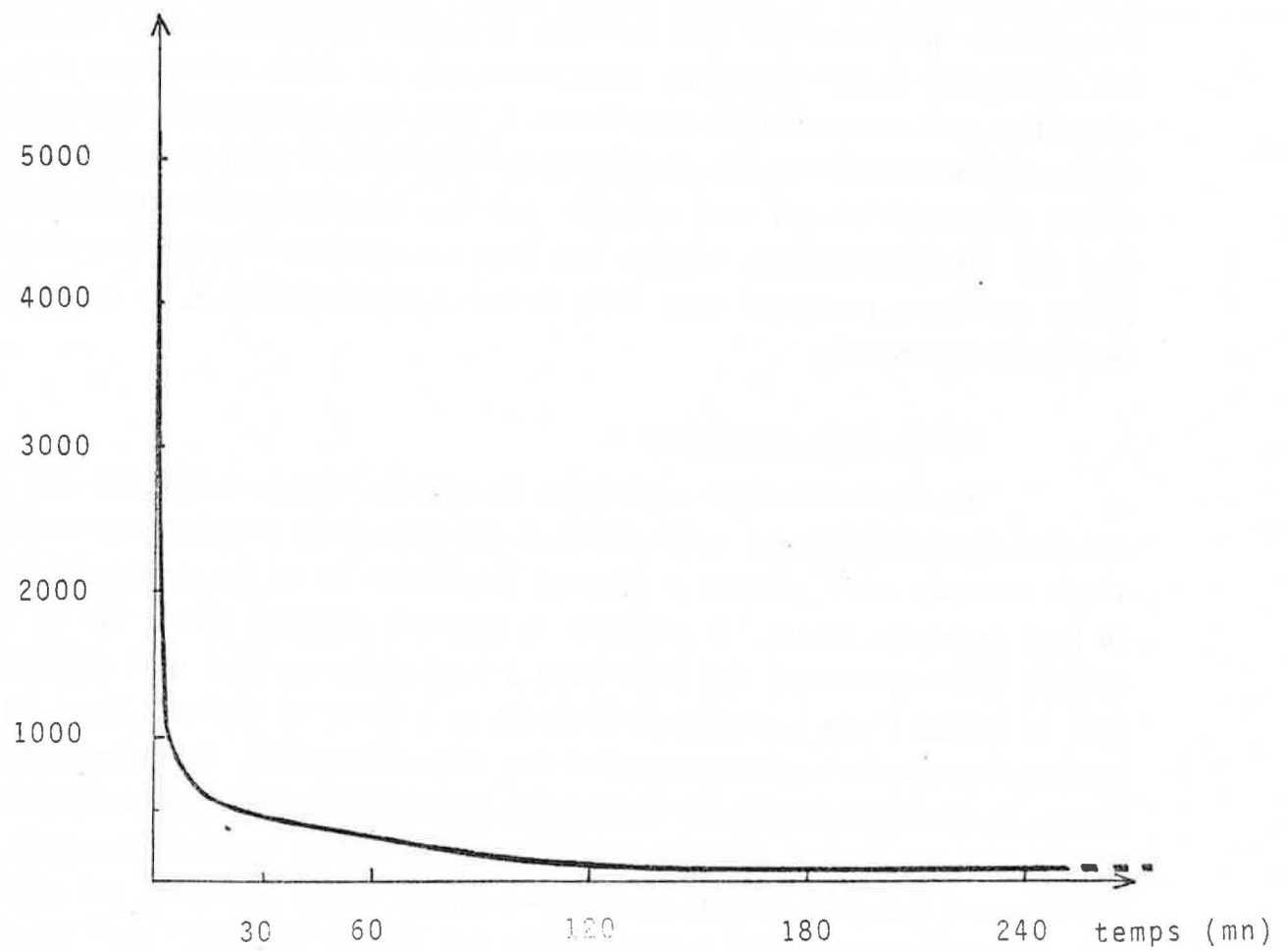


Fig.52 : Application d'un courant électrique à la dissolution d'un sel insoluble: évolution de la tension aux bornes de la cellule.

4.2.3. Résultats

Les principaux résultats sont consignés dans le tableau suivant et dans le graphique de la figure 53.

On appelle :

- Q_T la quantité totale de courant passée dans la cellule : $Q_T = I \times t$
- Q_{necess} la quantité de courant nécessaire au déplacement d'une masse de $Sr SO_4$ équivalente à la quantité de Sr^{++} recueillie à la cathode :
 $Q_{necess} = \text{nb. de mole de } Sr^{++} \text{ recueillie à la cathode} \times 2 F.$

	Montage n° 1			Montage n° 2		
Masse initiale m_0 de $Sr SO_4$ (mg)	136	1000	1500	1500	avec membranes 1500	1500
I (m A)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Durée (heures)	47	54	102	25	49	101
Quantité $Sr SO_4$ dissoute (d'après Sr^{++} recueilli à la cathode) (mg)	33,1	48,2	81,0	32,6	61,5	106,5
Q_T (coulomb)	509	585	1100	274	531	1094
Q_{necess} (coulomb)	34,8	50,6	85,1	34,3	64,6	112
Rendement élec- trique Q_{necess}/Q_T (%)	6,8	8,7	7,7	12,5	12,2	10,2

Remarque : Dans le montage n° 1 le tube en verre, obturé par le papier cellophane, présentait des fuites et une mauvaise répartition du sel à son orifice de sorte que de nombreuses lignes de courant pouvaient traverser la solution sans rencontrer le voisinage du sel. Dans le montage n° 2 ces inconvénients sont supprimés, ce qui explique l'amélioration substantielle du rendement électrique.

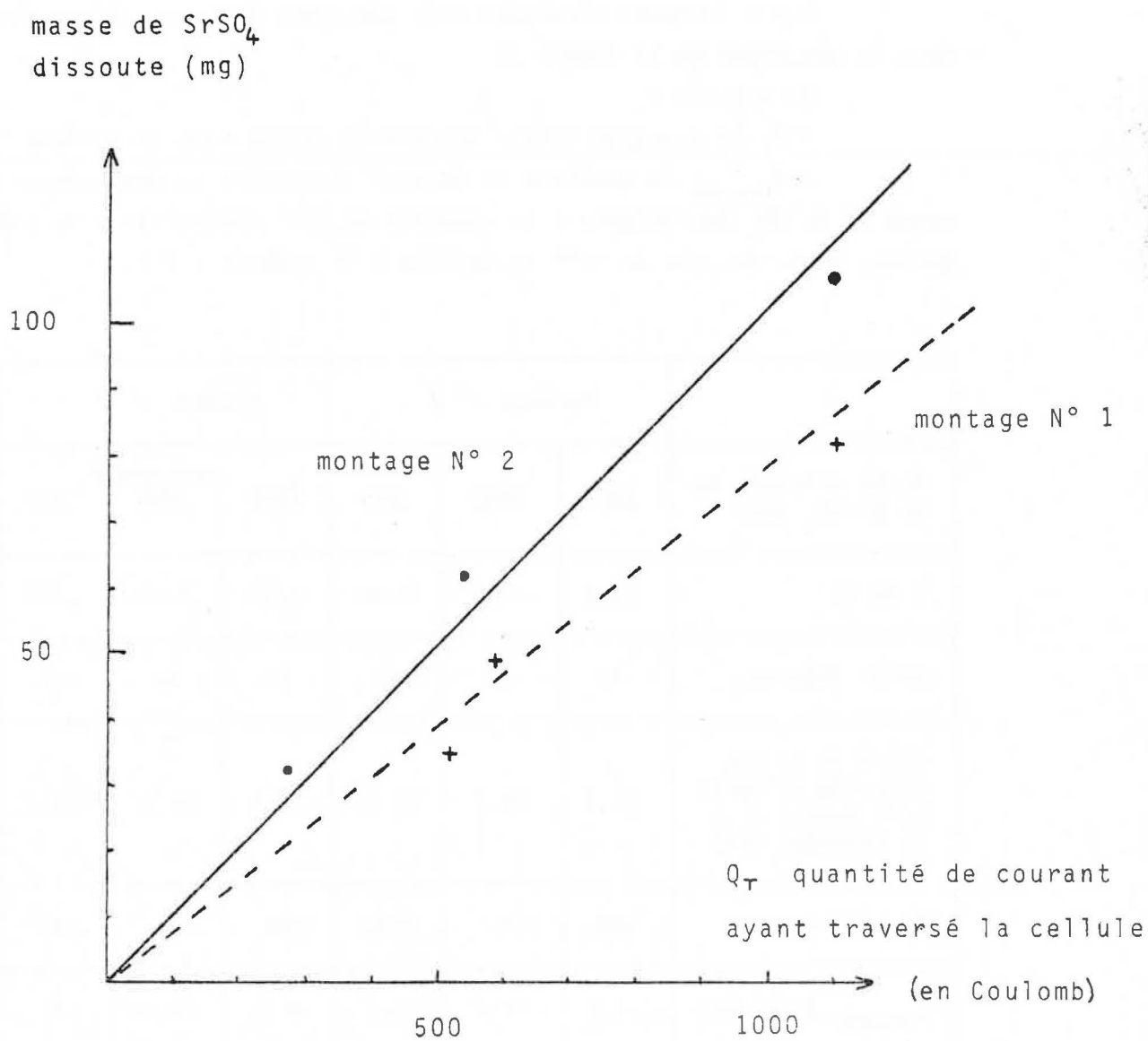


Fig.53 : Quantité de sel dissous en
fonction du courant dépensé.

La mesure du pH dans chaque compartiment en fin d'expérience permet de préciser la répartition des concentrations :

- compartiment piège cathodique pH $\gg 10$ volume : 7 cm³
- compartiment cathodique pH ~ 8 volume : 20 cm³
- compartiment anodique pH ~ 5 volume : 120 cm³
- compartiment piège anodique pH $\ll 3$ volume : 3 cm³

On peut donc faire le parallèle avec le système diphasé eau - benzène initialement hors équilibre et énoncer le résultat suivant :

L'application d'un courant électrique à un système comportant un sel insoluble contenu dans de l'eau provoque les phénomènes suivants :

Dans un premier temps, les ions libérés par le sel à l'interface avec l'eau se séparent et migrent par diffusion et électromigration vers l'électrode de signe approprié. Cette étape transitoire, assez courte, amène les compartiments anodique et cathodique à un niveau de concentrations, respectivement en anions et cations issus du sel, constant mais faible ($C < 10^{-5}$ mole/l).

Dans un second temps, la composition de l'ensemble reste constante. On note seulement une dissolution du sel proportionnelle à la quantité de courant traversant la cellule, et une accumulation des ions correspondants au niveau des électrodes.

Par analogie avec le système diphasé eau-benzène, on peut expliquer la dissolution du sel de la manière suivante : le départ des ions Sr^{2+} et SO_4^{2-} , en sens opposé, par électromigration conduit à appauvrir le voisinage de l'interface de sorte que du solide se dissout à nouveau pour rétablir l'équilibre thermodynamique. A partir du moment où on a atteint le régime stationnaire le processus limitant est là encore l'électromigration et la dissolution du sel est proportionnelle à la quantité de courant.

Ces résultats nous permettent de généraliser au cas des solides le processus d'amélioration des transferts par champ électrique pour des composés ionisables dans une phase polaire. Là encore l'emploi de membranes, anionique ou cationique, est susceptible d'accroître le rendement électrique par augmentation du nombre de transport des espèces qu'on cherche à séparer ou recueillir.

En ce qui concerne les applications éventuelles de ces résultats, on peut songer aux traitements pour la séparation de certains solides, en particulier la séparation de sels et d'inertes.

C O N C L U S I O N

L'étude des phénomènes accompagnant l'application d'un champ électrique à un mélange de monoacides met en évidence l'existence, après une phase transitoire nécessaire à leur formation, de plusieurs zones homogènes de compositions différentes. Ces zones, associées à des mécanismes de surconcentration en acide, sont séparées par des frontières mobiles et stables qui se déplacent à vitesse constante.

Parallèlement à cette étude, nous avons montré que l'application d'un courant constant à une phase aqueuse acide au contact, du côté de la cathode, avec une phase non polaire et non conductrice contenant le même soluté, provoque le transfert de l'acide à l'interface jusqu'à épuration complète de la phase non conductrice. Il se forme alors, dans l'eau, une frontière du même type que celles observées lorsqu'on applique un champ électrique à un mélange d'acides.

Enfin nous avons montré qu'une phase aqueuse contenant un sel insoluble pouvait, lorsqu'on la soumettait au passage d'un courant électrique, dissoudre ce sel et en séparer les constituants.

Pour préciser ces phénomènes nous avons établi un modèle qui prend en compte les mécanismes principaux de ces processus : l'électromigration, la diffusion des espèces et les transferts entre phases. Les calculs consistent en une simulation sur ordinateur qui permet de prévoir, avant toute expérimentation, le déroulement des phénomènes, y compris les phases transitoires. Ces résultats se généralisent aisément au cas des bases. Quant à l'effet thermique, nous avons déterminé une valeur critique de la puissance dissipée à ne pas dépasser pour observer les phénomènes sans perturbations.

Enfin, il convient de rappeler que l'étude de ces processus s'inscrit dans le cadre des méthodes visant à l'utilisation de champs de forces externes, dans notre cas le champ électrique, pour séparer les divers constituants de phases homogènes. L'application d'un champ électrique à un mélange d'acides permet d'enrichir certaines zones en soluté et de séparer partiellement les divers constituants, tout en épurant le solvant. Dans le cas d'un système diphasé le courant électrique facilite l'extraction liquide-liquide et permet de la rendre totale en un seul étage. De façon plus générale l'application d'un champ électrique permet d'améliorer les transferts interfaciaux et d'assurer par exemple la mise en solution et la séparation des constituants d'un sel peu soluble.

Nous pensons que cette étude doit se poursuivre en vue d'augmenter le rendement électrique du processus de transfert par modification relative des nombres de transport. Ceci conduit tout naturellement à étudier le cas d'un mélange de sels en milieu homogène ou dans un système à plusieurs phases, en présence de membranes ou non. L'extension au cas d'une seconde phase solide doit permettre de faciliter et d'améliorer sensiblement certaines séparations ou dissolutions qui interviennent dans des processus industriels plus complexes.

ANNEXES

ANNEXE 1

COMPATIBILITÉ DE L'HYPOTHÈSE D'ÉLECTRONEUTRALITÉ LOCALE ET DE L'ÉQUATION DE POISSON

Nous avons démontré au paragraphe 3.2 de la première partie que l'expression analytique du profil de concentration d'un acide fort lors de l'application d'un courant constant pouvait s'écrire :

$$\begin{aligned} C &= C_0 (1 - e^{\beta x}) && \text{pour } x \leq 0 \\ C &= 0 && \text{pour } x \geq 0 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\text{avec } \beta = \frac{\delta}{2F D_H C_0}$$

Si on suppose que la couche d'eau est en fait une couche d'acide très dilué, ce qui revient à poser comme condition aux limites $C = C_r \ll C_0$ pour $x \geq 0$ au lieu de $C = 0$, l'expression devient :

$$\begin{aligned} C &= (C_r - C_0)e^{\gamma x} + C_0 && \text{pour } x \leq 0 \\ C &= C_r && \text{pour } x \geq 0 \end{aligned} \quad (18 \text{ bis})$$

$$\text{avec } \gamma = \frac{\delta}{2F D_H (C_0 - C_r)}$$

Les vérifications expérimentales confirment la validité de ces expressions pour $C > 10^{-4}$ M. Pour les concentrations plus faibles le désaccord est dû essentiellement aux courants de convection thermique.

Les expressions (18) et (18 bis) résultent de calculs qui admettent l'hypothèse d'électroneutralité locale de la solution c a d.

$$C_H = C_{OH} + C_A \quad (8)$$

Nous nous proposons dans cette annexe d'étudier la compatibilité de cette hypothèse avec l'équation fondamentale de Poisson qui s'écrit dans le cas étudié :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{F}{\epsilon} (C_H - C_A - C_{OH}) \quad (9)$$

L'établissement direct de l'expression du profil de concentration en partant de (9) au lieu de (8) conduit à un système d'équations différentielles complexes car on ne peut plus faire les approximations découlant de (8). La résolution de ce système n'est pas simple. Elle nécessiterait des calculs numériques sur ordinateur, en outre la connaissance d'un point expérimental serait indispensable.

Une méthode plus simple pour étudier cette compatibilité consiste en une vérification à posteriori et c'est cette dernière que nous développons ci-après. Ayant admis l'électroneutralité, nous avons déterminé une expression analytique du profil de concentration. Appliquons alors la loi de Poisson à la distribution obtenue. Nous obtenons une évaluation de l'écart à l'électroneutralité.

Partant des relations (1), (7 bis), (14), (16) qui traduisent le phénomène de transport, nous leur adjoignons l'équation de Poisson (9) et l'expression (18) ou (18 bis) comme donnée expérimentale :

$$J_A = U_A C_A E - D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (1) \quad (\text{flux})$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \frac{\partial J_A}{\partial x} \quad (7 \text{ bis}) \quad (\text{bilan matière})$$

$$v = U_A E_0 \quad (14) \quad (\text{vitesse frontière})$$

$$v \frac{\partial C}{\partial x} = - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (16) \quad (\text{translation frontière})$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{F}{\epsilon} (C_H - C_A - C_{OH}) \quad (9) \quad (\text{équation de Poisson})$$

$$x \leq 0 \quad C_A = C_0 (1 - e^{\beta x}) \quad \text{ou} \quad C_A = (C_r - C_0) e^{\gamma x} + C_0 \quad (18) \text{ ou } (18 \text{ bis})$$

$$x \geq 0 \quad C_A = 0 \quad \text{ou} \quad C_A = C_r \quad (\text{équation frontière})$$

$$\beta = \frac{\delta}{2FD_H C_0} \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{\delta}{2FD_H (C_0 - C_r)}$$

(1), (7 bis), (14) et (16) conduisent à :

$$U_A \frac{\partial C_A}{\partial x} E + U_A C_A \frac{\partial E}{\partial x} - D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - U_A E_0 \frac{\partial C_A}{\partial x} = 0$$

En remplaçant C_A et ses dérivées par leur expression en fonction de x tirée de (18) ou (18 bis) on en déduit une équation différentielle entre E et sa dérivée, compte tenu de la relation de Nernst :

$$D_A = - RT \frac{U_A}{F}$$

Ainsi, partant de (18) on obtient :

$$\frac{e^{-\beta x} - 1}{\beta} \frac{\partial E}{\partial x} - E + E_0 - \frac{RT\beta}{F} = 0$$

Compte tenu de la condition aux limites $x \rightarrow -\infty$ $E \rightarrow E_0$ la solution de cette équation est :

$$E = \frac{RT}{F} \frac{\beta}{e^{-\beta x} - 1} + E_0$$

On en déduit $\frac{\partial E}{\partial x}$ et en vertu de l'équation de Poisson :

$$C_H - C_A - C_{OH} = \frac{RT\varepsilon}{F^2} \frac{\beta^2 e^{-\beta x}}{(e^{-\beta x} - 1)^2}$$

Un calcul analogue en partant de (18 bis) au lieu de (18) conduit à :

$$C_H - C_A - C_{OH} = - \frac{RT\varepsilon}{F^2} \frac{\frac{C_0}{C_r - C_0} \gamma^2 e^{-\gamma x}}{\left[1 + \frac{C_0}{C_r - C_0} e^{-\gamma x} \right]^2}$$

Dans les deux cas l'écart à l'électroneutralité mesuré par $C_H - C_A - C_{OH}$ est une fonction croissante de l'abscisse x pour x négatif.

Pour $x \rightarrow -\infty$ $C \rightarrow C_0$, $(C_H - C_A - C_{OH}) \rightarrow 0$ il n'y a pas d'écart

Pour $x \rightarrow 0$ les calculs ayant conduit aux profils ne sont valables que si l'on peut faire l'approximation de l'électroneutralité, c'est-à-dire si $C_A \gg \sqrt{K_e}$.

On calcule donc l'écart pour $C = C_r \gg \sqrt{K_e}$. On obtient suivant le cas :

$$C_H - C_A - C_{OH} \rightarrow \frac{RT\epsilon}{F^2} \frac{C_0(C_0 - C_r)}{C_r^2} \beta^2 \quad \text{ou} \quad \frac{RT\epsilon}{F^2} \frac{C_0(C_0 - C_r)}{C_r^2} \gamma^2$$

L'électroneutralité locale est donc compatible avec l'équation de Poisson aux concentrations élevées. Par contre, lorsque C_A tend vers C_r il apparaît un écart.

L'équation de Poisson traduit la réalité expérimentale alors que l'électroneutralité locale n'est qu'une approximation. Nous pouvons donc en conclure qu'aux faibles concentrations l'électroneutralité n'est pas vérifiée et donc que (18) ou (18 bis) ne représentent plus alors le profil de concentration de la frontière étudiée.

Evaluons donc l'écart maximal à l'électroneutralité obtenu pour $C_A = C_r$:

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 8,32 \text{ J/K/mole}$$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad \text{avec} \quad \epsilon_r \approx 78,54 \text{ (solution aqueuse diluée) à } 25^\circ\text{C}$$

$$F = 96500 \text{ Coulomb/mole}$$

$$D_H = 9,34 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} = 9,34 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Le tableau (voir page suivante) indique les valeurs obtenues pour $C_H - C_A - C_{OH}$ en partant de (18) ou (18 bis) pour les conditions expérimentales rencontrées dans le cas de l'acide picrique.

Ce tableau montre que l'écart obtenu est relativement faible et l'hypothèse d'électroneutralité est tout à fait justifiée pour le calcul des surfaces frontières et plus généralement des profils de concentration rencontrés dans nos expériences.

C_0 (mole/l)	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
C_r (mole/l)	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
δ ($\mu A/cm^2$)	255	434	255	1275	255	163	255	255
E_0 (V/cm)	0,335	1,14	0,671	8,39	1,68	1,07	3,35	6,71
$C_H-C_A-C_{OH}$ (mole/l) d'après (18)	$4,05 \cdot 10^{-10}$	$2,63 \cdot 10^{-9}$	$9,06 \cdot 10^{-10}$	$6,89 \cdot 10^{-9}$	$3,61 \cdot 10^{-9}$	$6,47 \cdot 10^{-10}$	$2,42 \cdot 10^{-9}$	$1,41 \cdot 10^{-8}$
$C_H-C_A-C_{OH}$ (mole/l) d'après (18 bis)	$4,17 \cdot 10^{-10}$	$2,73 \cdot 10^{-9}$	$9,44 \cdot 10^{-10}$	$8,27 \cdot 10^{-9}$	$3,79 \cdot 10^{-9}$	$6,98 \cdot 10^{-10}$	$2,73 \cdot 10^{-9}$	$1,56 \cdot 10^{-8}$

ANNEXE 2

CALCUL DE L'EQUATION DE LA ZONE FRONTIERE LORS DE
L'APPLICATION D'UN COURANT CONSTANT A UN MONOACIDE FORT

1 - CALCUL EN PARTANT DE (16) : $v(\frac{\partial C}{\partial x})_t = - (\frac{\partial C}{\partial t})_x$

La frontière se déplace à la vitesse $v = U_A E_0$ où le champ E_0 est donné par (3 ter):

$$E_0 = \frac{\delta/F}{(U_H - U_A)C_0}$$

La translation se traduit par (16) :

$$U_A E_0 (\frac{\partial C_A}{\partial x})_t = - (\frac{\partial C_A}{\partial t})_x$$

La relation de continuité (7 bis)

$$(\frac{\partial C_A}{\partial t})_x = - (\frac{\partial J_A}{\partial x})_t$$

et l'expression du flux (1) :

$$J_A = U_A C_A E - D_A (\frac{\partial C_A}{\partial x})_t$$

conduisent à l'égalité

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[U_A C_A E - D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \right] = U_A E_0 \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (I)$$

$$\text{avec d'après (3) : } E = \frac{\delta/F + (D_H - D_A) \frac{\partial C_A}{\partial x}}{(U_H - U_A) C_A} \quad (II)$$

Enfin les relations de Nernst s'écrivent :

$$D_H = \frac{RT U_H}{F} \quad D_A = - \frac{RT U_A}{F} \quad (III)$$

Portant (II) dans (I), après calcul, on obtient :

$$\left[\frac{U_A (D_H - D_A)}{U_H - U_A} - D_A \right] \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = U_A E_0 \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

et en vertu de III :

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{2F D_H C_0}{\delta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$$

C'est l'équation à partir de laquelle on déduit l'expression (18) du profil de concentration de l'acide le long du tube, compte tenu des conditions aux limites.

2 - CALCUL EN PARTANT DE (15) : $J = C V$

Partant de l'expression (1) du flux :

$$J_A = U_A C_A E - D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_t$$

de l'expression (3) du champ électrique :

$$E = \frac{\delta/F + (D_H - D_A) \frac{\partial C_A}{\partial x}}{(U_H - U_A) C_A}$$

et de (15) qui s'écrit dans le cas présent :

$$J_A = C_A \cdot v$$

avec $v = U_A E_0$ et $E_0 = \frac{\delta/F}{(U_H - U_A) C_0}$

on obtient après simplifications :

$$\left(\frac{C_A}{C_0} - 1 \right) U_A \frac{\delta/F}{U_A D_H - U_H D_A} = \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Enfin, utilisant les relations de Nernst (III) on est amené à résoudre :

$$\frac{dC_A}{\frac{C_A}{C_0} - 1} = \frac{\delta}{2F D_H} dx$$

Cette équation conduit à l'expression (18) du profil de concentration avec les conditions aux limites que nous avons adoptées.

ANNEXE 3

CALCUL DE L'EQUATION DE LA ZONE FRONTIERE LORS DE
L'APPLICATION D'UN COURANT CONSTANT A UN MONOACIDE FAIBLE

1 - CALCUL EN PARTANT DE (16) : $v \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t = - \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x$

Dans toute zone acide, l'électroneutralité conduit à :

$$C_H = C_A$$

La loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{C_H \cdot C_A}{C_{AH}} = K_A$$

On en déduit :

$$C_{AH} = \frac{C_A^2}{K_A}, \quad C = C_A \left(1 + \frac{C_A}{K_A} \right) \quad \text{ou} \quad C = C_A + C_{AH}$$

D'autre part on a aussi :

$$v = \alpha_o U_A E_o$$

La relation de continuité (7) s'écrit :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = - \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)_t \quad \text{avec} \quad J = J_A + J_{AH}$$

Le flux s'exprime par la relation (1) :

$$J = U_A C_A E - D_A \frac{\partial C}{\partial x}$$

où le champ électrique est donné par :

$$E = \frac{\delta/F + (D_H - D_A) \frac{\partial C_A}{\partial x}}{(U_H - U_A) C_A}$$

La relation (16) s'écrit alors :

$$U_A \alpha_0 E_0 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t = \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)_t$$

Compte tenu des relations de Nernst :

$$D_H = \frac{RT U_H}{F} \quad \text{et} \quad D_A = - \frac{RT U_A}{F}$$

les équations précédentes conduisent à l'expression finale (21) :

$$z'' = \frac{-z' + \frac{F}{RT} E_0 \alpha_0 z + \frac{F}{2RT} K_A E_0 \alpha_0}{z + \frac{U_H}{U_H - U_A} K_A} z'$$

où $z = C_A(x)$

$$z' = \frac{dz}{dx}$$

$$z'' = \frac{d^2 z}{dx^2}$$

2 - CALCUL EN PARTANT DE (15) : $J = C.V$

Le flux d'acide est donné par (1) :

$$J = U_A C_A E - D_A \frac{\partial C}{\partial x}$$

où
$$E = \frac{\delta/F + (D_H - D_A) \frac{\partial C_A}{\partial x}}{(U_H - U_A) C_A}$$

$$E_0 = \frac{\delta/F}{(U_H - U_A) C_0}$$

avec $C = C_A + C_{AH}$

La vitesse est donnée par (14) :

$$v = \alpha_0 U_A E_0$$

Si l'acide n'est pas trop faible on peut écrire :

$$C_A = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C}}{2}$$

d'où l'on déduit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{K_A}{2C_A + K_A} \frac{\partial C}{\partial x}$$

Compte tenu des relations de Nernst ces équations reportées dans (15) :

$$J = C \alpha_0 U_A E_0$$

conduisent à :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y^2 - y_0^2}{\alpha y + \beta}$$

$$\text{avec } y = \sqrt{K_A^2 + 4 K_A C}, \quad y_0 = \sqrt{K_A^2 + 4 K_A C_0}, \quad \alpha = \frac{2 F C_0 (D_H + D_A)}{\delta}$$

$$\text{et } \beta = \frac{2 F C_0 (D_H - D_A) K_A}{\delta}$$

C'est l'équation (20), équation différentielle à variables séparées, dont la solution est l'équation (20 bis).

ANNEXE 4

MELANGE DE TROIS ACIDES : CALCUL DES SURCONCENTRATIONS

Nous avons simulé sur ordinateur l'évolution des concentrations pour plusieurs mélanges de trois monoacides. Le tableau ci-dessous donne les résultats de ces calculs.

Nature du mélange		C_0 ($10^{-3}M$)	C'_0 ($10^{-3}M$)	C''_0 ($10^{-3}M$)	C_i ($10^{-3}M$)	C'_i ($10^{-3}M$)	C''_i ($10^{-3}M$) ordi- nateur	C''_i ($10^{-3}M$) calculé
HA	HCl	3	3	1	5,16	1,11	\approx 4,35	4,30
		3	1	3	2,55	3,49	5,08	5,05
		3	1	1	3,04	1,19	3,09	3,05
		3	1	0,333	3,24	0,398	2,43	2,38
		3	0,333	1	2,27	1,25	2,67	2,63
	HCOOH	1	3	3	3,58	3,11	5,35	5,36
		1	3	1	3,69	1,05	3,37	3,36
		1	3	0,333	3,73	0,349	\approx 2,71	2,69
	C ₆ H ₅ COOH	1	1	3	1,41	3,22	4,09	4,10
		1	1	1	1,61	1,10	2,10	2,10
		1	1	0,333	1,70	0,370	1,44	1,43
		1	0,333	3	0,573	3,33	3,68	3,68
		1	0,333	1	0,826	1,17	1,68	1,68
		1	0,333	0,333	0,994	0,399	1,02	1,02
		0,333	3	1	3,22	1,02	\approx 3,05	3,04
		0,333	1	3	1,13	3,08	3,77	3,79
		0,333	1	1	1,19	1,04	1,78	1,79
		0,333	1	0,333	1,23	0,349	1,12	1,12
HB	C ₆ H ₅ COOH	0,333	0,333	1	0,466	1,07	1,36	1,37
		2	0,5	0,5	1,88	0,607	1,78	1,76
		0,9	0,6	0,3	1,22	0,343	1,11	1,10
		0,9	0,3	0,6	0,811	0,711	1,22	1,21
		2	2	0,8	3,16	0,804	3,43	3,32
		2	1	0,8	2,18	0,807	2,58	2,53
		3	3	3	5,05	3,04	10,04	9,66
		8	8	8	16,7	8,18	27,8	25,8
		0,15	0,15	0,15	0,25	0,19	0,48	0,48
		0,30	0,30	0,30	0,38	0,35	0,97	0,97
HC	CH ₂ ClCOOH	1	1	1	1,11	1,05	3,27	3,22

A partir de ces valeurs on vérifie aisément la relation établie pour le mélange de deux acides HB et HC :

$$C''_i = \frac{U_C}{U_B} \frac{U_H - U_B}{U_H - U_C} C_i + C'_i \quad (22 \text{ bis})$$

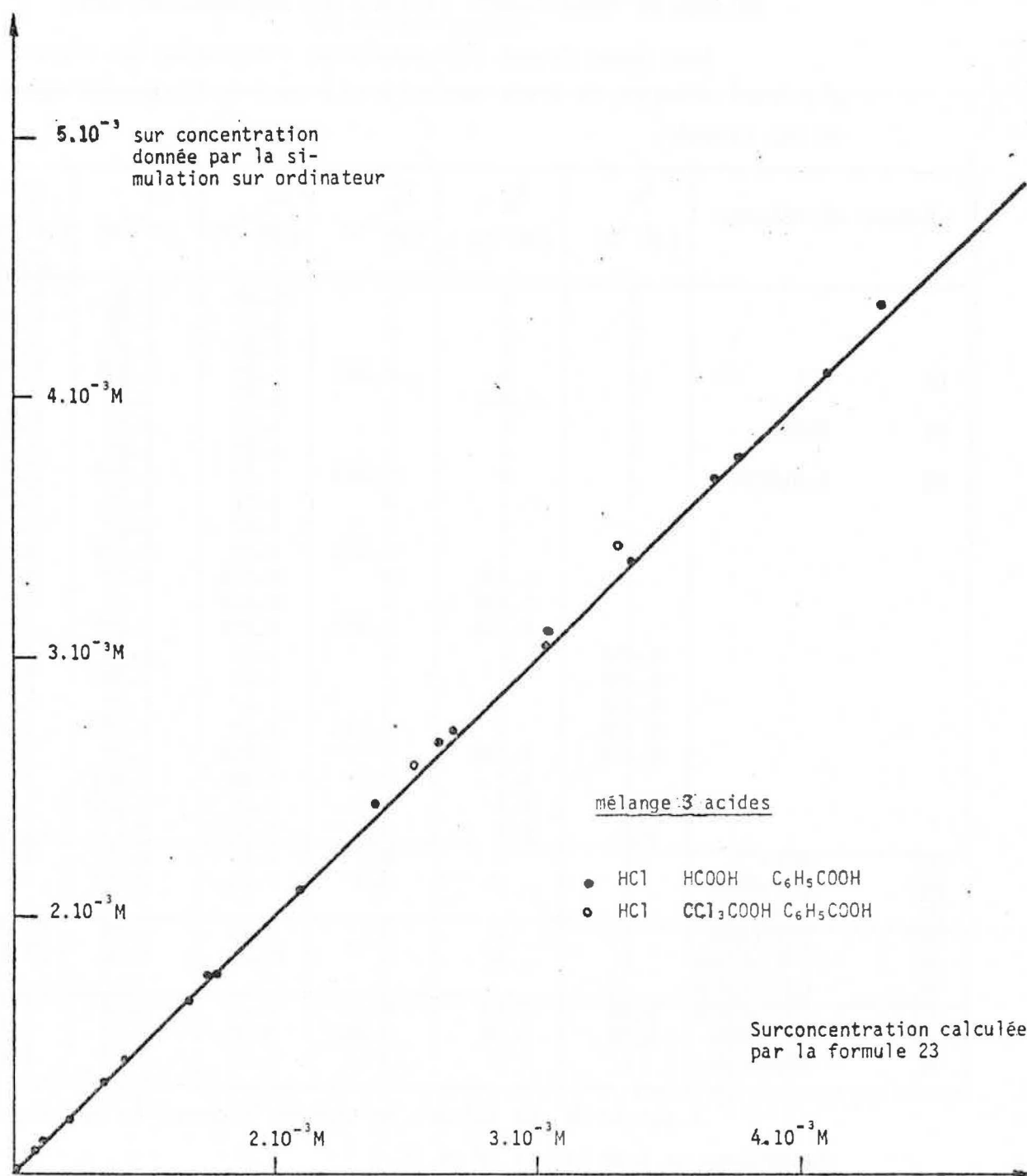


Figure 54

Ne pouvant en déduire une évaluation directe de C_2'' car C_1' et C_1'' ne sont pas des données initiales, nous essayons de relier C_2'' à C_0 , C_0' et C_0'' par une relation linéaire empirique de la forme :

$$C_2'' = \alpha C_0 + \beta C_0' + \gamma C_0''$$

où α , β , γ sont des constantes. Pour le mélange HCl (HA), HCOOH (HB), C_6H_5COOH (HC) et dans le domaine de concentrations étudié, nous avons obtenu la relation :

$$C_2'' = 0,4820 C_0 + 0,6289 C_0' + 0,9997 C_0'' \quad (23 \text{ bis})$$

Les valeurs de C_2'' calculées par cette relation présentent, avec les valeurs obtenues par simulation, un écart relatif maximum de 0,74 %. Cette formule, empirique, repose cependant sur un fondement théorique comme le montre le raisonnement suivant. Admettons, en effet, que lors du passage de la zone "0" à la zone "1" seul l'acide HB subisse une surconcentration. On est alors ramené au cas de deux acides HA et HB (en négligeant le rôle joué par HC). Ceci se traduit par les deux relations :

$$C_1' = \frac{U_B}{U_A} \frac{U_H - U_A}{U_H - U_B} C_0 + C_0' \quad (22 \text{ ter})$$

$$C_1'' = C_0''$$

En reportant (22 ter) dans (22 bis) on obtient la relation :

$$C_2'' = \frac{U_C}{U_A} \frac{U_H - U_A}{U_H - U_C} C_0 + \frac{U_C}{U_B} \frac{U_H - U_B}{U_H - U_C} C_0' + C_0'' \quad \begin{matrix} \text{on résultat si HA} \\ \text{disparaît le premier} \\ (23) \end{matrix}$$

Dans le cas précédemment étudié ceci conduit à la relation (à rapprocher de (23 bis))

$$C_2'' = 0,4729 C_0 + 0,6276 C_0' + C_0''$$

Ici l'écart maximum avec les calculs sur ordinateur est de 1,9 % au lieu de 0,74 %. Les valeurs obtenues par la formule (23) sont celles qui figurent dans la dernière colonne du tableau. La Figure (54) montre le bon accord entre la simulation sur ordinateur et les formules approchées du type (23).

Programme de régression multiple sur les 22 valeurs du tableau

$$C_2'' = 0,4911 C_0 + 0,6316 C_0' + 0,9939 C_0'' - 0,009637$$

$$r = 1,0000 \quad r^2 = 1,0000$$

plte	multité	coef de	C_0	0,0000
			C_0'	0,0000
			C_0''	0,0000
		terme constant		0,0015
		tous les coef		0,0000

ANNEXE 5

MÉLANGE DE TROIS ACIDES

ORDRE DE CLASSEMENT

Les calculs numériques montrent que dans certains cas, comme celui des mélanges d'acides mono-di- et trichloracétiques, l'ordre de classement peut varier en fonction des conditions initiales de dilution. Le tableau suivant indique les résultats obtenus pour les trois acides pré-cités en prenant comme valeur des paramètres fondamentaux, à dilution infinie et à 25°C:

Acide	Λ_0 ($\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{équiv.}^{-1}$)	K (mole/l)
CCl_3COOH	34,38	$2,00 \cdot 10^{-1}$
CHCl_2COOH	37,15	$3,32 \cdot 10^{-2}$
CH_2ClCOOH	40,09	$1,40 \cdot 10^{-3}$

Acide	C_0 ($10^{-3} M$)	Ordre de classement	$\alpha_i^0 u_i$ ($10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	E (V/cm)
mono	0,15	3	3,15	102
di	0,15	1	3,72	94,7
tri	0,15	2	3,47	97,6
mono	0,30	3	2,60	15,7
di	0,30	1	3,64	13,4
tri	0,30	2	3,43	13,7
mono	1,00	3	1,52	16,9
di	1,00	1	3,40	11,5
tri	1,00	2	3,30	11,7
mono	3,00	3	0,75	46,8
di	3,00	2	2,95	25,4
tri	3,00	1	3,09	24,6
mono	8,00	3	0,36	72,3
di	8,00	2	2,34	31,9
tri	8,00	1	2,76	29,8

La dernière colonne indique la valeur du champ électrique, dans les conditions du calcul, dans la dernière zone dans laquelle se trouve l'acide correspondant.

Comme prévu, l'ordre de classement est déterminé par les valeurs des produits $\alpha_i u_i$ respectifs. Cet ordre peut varier en fonction des conditions initiales de dilution car, dans le cas présent, les mobilités et les forces des acides di- et trichloracétiques sont voisines. De plus, la dernière colonne montre que les champs électriques vont toujours en croissant de l'anode à la cathode, condition de stabilité des frontières observées. En outre, les calculs montrent, dans ce cas, la lenteur des phénomènes, ce qui a limité les vérifications expérimentales. Ce dernier résultat est particulièrement net sur les figures (9) et (10).

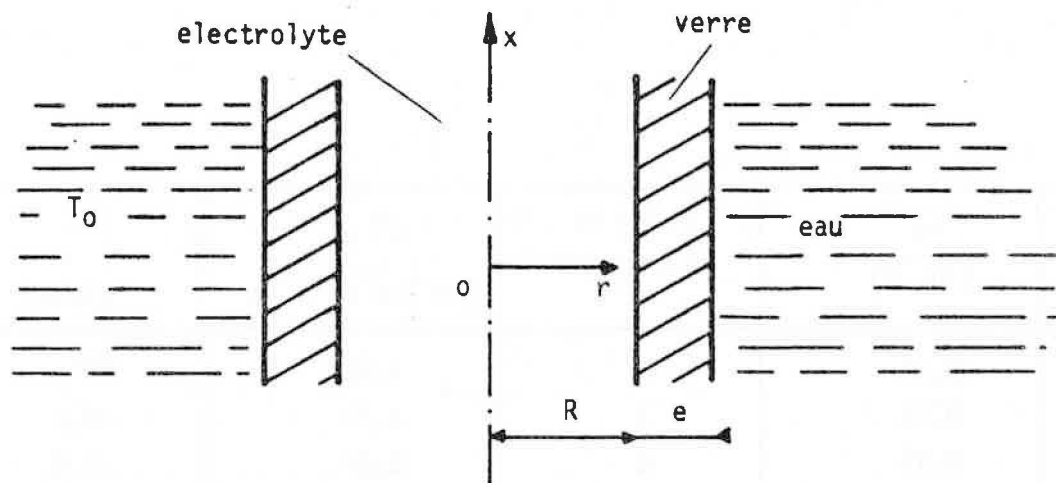


Figure 55

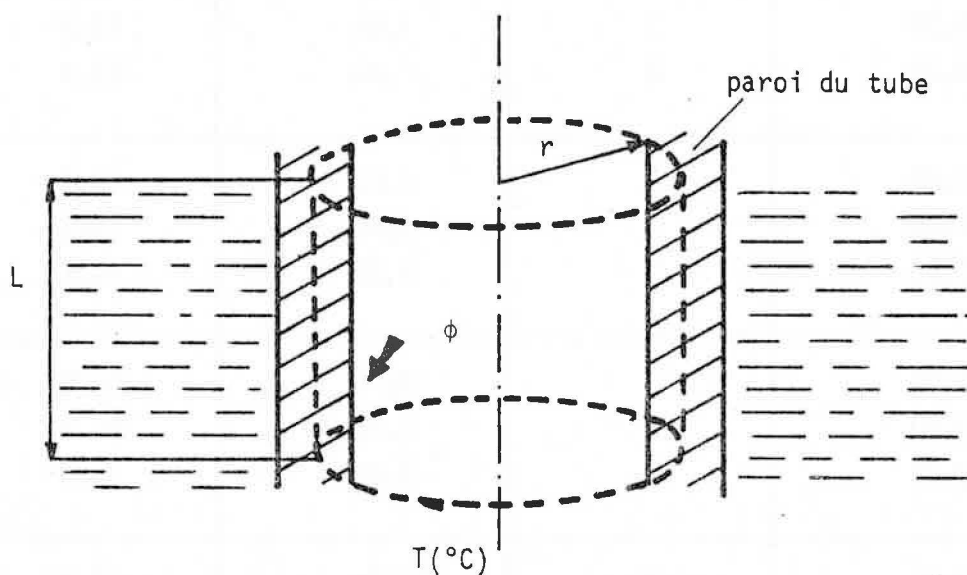


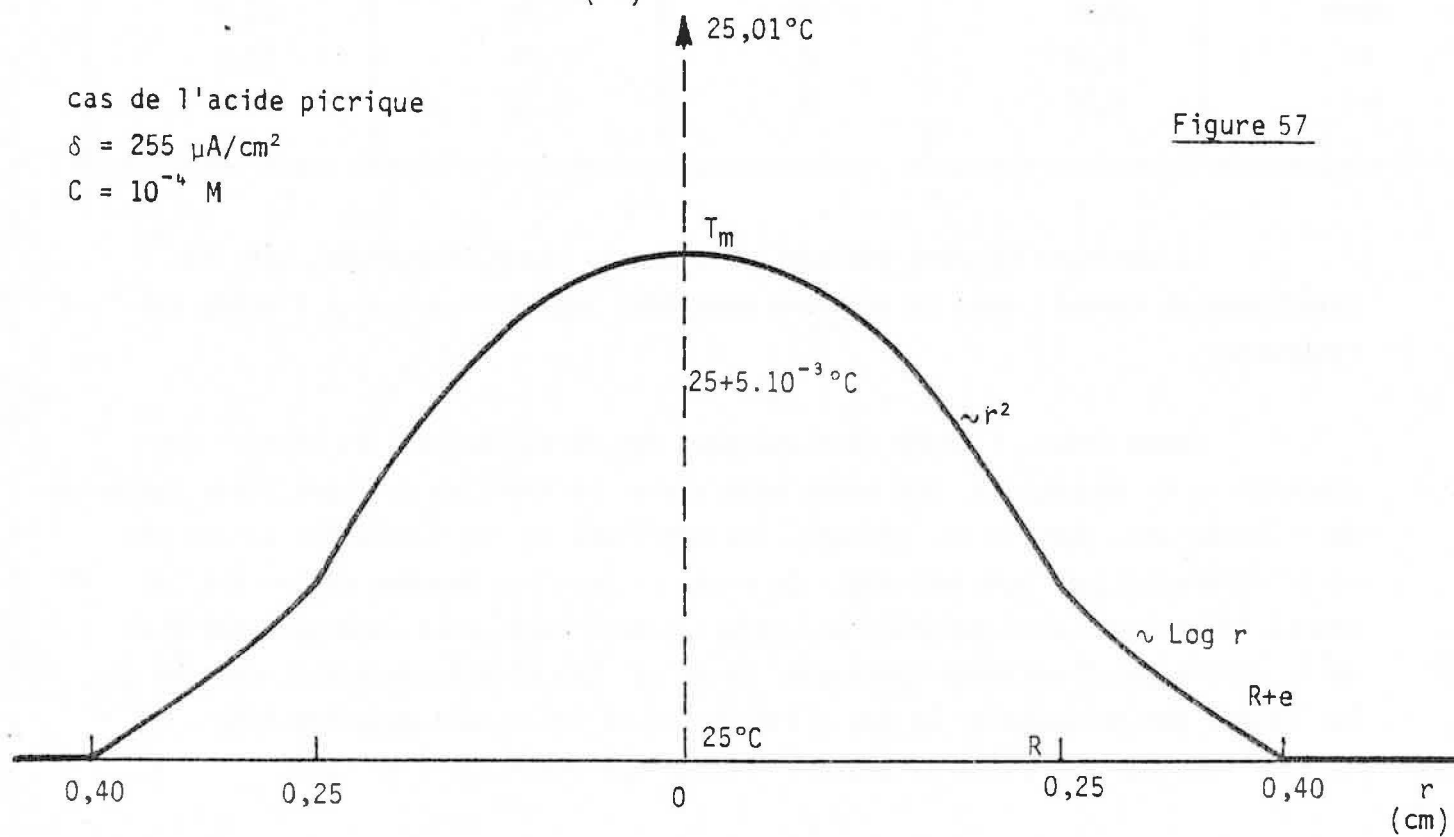
Figure 56

cas de l'acide picrique

$$\delta = 255 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

$$C = 10^{-4} \text{ M}$$

Figure 57



ANNEXE 6

ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION THERMIQUE DANS LE TUBE

1. INTRODUCTION

Le calcul complet de la distribution thermique dans le tube étant relativement complexe, nous supposons plusieurs hypothèses simplificatrices. Nous nous placerons dans le cas où la chaleur est transmise uniquement par conduction (pas de convection) et nous voulons évaluer le gradient de température.

Le tube (Fig. 55) est cylindrique, de rayon intérieur R , d'épaisseur e et il baigne dans un fluide à la température constante T_0 . Soit Ox l'axe du tube et Or un axe qui lui est perpendiculaire. L'électrolyte à l'intérieur du tube est supposé homogène dans tout plan $x = \text{cte}$ et sa concentration n'est fonction que de x et de t .

Dans ces conditions, le problème thermique possède une symétrie de révolution par rapport à l'axe du tube et on peut écrire pour la température :

$$T = T(x, r, t)$$

Afin d'éliminer la variable temps, nous nous plaçons dans le repère mobile qui se déplace avec la frontière à la vitesse $\alpha_A u_A E_0$. Dans ces conditions, quand l'équilibre thermique est établi, la température n'est plus fonction que de x et de r :

$$T = T(x, r)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Il y aura donc, dans le tube, deux gradients de température pouvant donner naissance à des courants de convection :

- un gradient radial correspondant à la dissipation à l'extérieur de la chaleur produite par effet Joule au sein de la solution.

- un gradient axial lié aux variations de l'effet Joule avec la concentration le long de l'axe.

L'évaluation simultanée de ces deux gradients étant fort complexe (problème à trois dimensions) nous déterminons d'abord le premier pour une solution de concentration constante C_A . Connaissant alors la variation de concentration de l'acide le long du tube à un instant donné, nous effectuons le calcul précédent pour diverses valeurs de C_A pour avoir une évaluation approchée de la variation de température le long de l'axe du tube.

2. DISTRIBUTION RADIALE DE TEMPERATURE POUR UNE COLONNE D'ELECTROLYTE DE CONCENTRATION CONSTANTE

La chaleur dissipée par effet Joule est évacuée par l'intermédiaire des parois du tube maintenues à une température constante T_p lorsque l'équilibre thermique est atteint. L'effet Joule étant le même en tout point puisque la concentration est constante, il n'y a qu'un gradient radial de température. Le problème admet une symétrie de révolution autour de l'axe du tube d'où :

$$T = T(r)$$

Cette fonction est continue et maximum sur l'axe du tube pour $r = 0$

La chaleur est supposée transmise par conduction seulement et $T(r)$ obéit à l'équation de bilan calorifique

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{\text{div} \frac{\lambda}{c_p} \text{grad } T}_{\text{différence des flux de chaleur entrant et sortant}} + \underbrace{\frac{Q}{c_p}}_{\text{chaleur créée}} \quad (I)$$

avec T : température en $^{\circ}\text{C}$

λ : conductivité thermique de la solution en $\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$

Q : chaleur créée par unité de volume et par unité de temps (effet Joule)
en $\text{cal cm}^{-3} \text{s}^{-1}$

ρ : masse volumique de la solution en g cm^{-3}

c : chaleur spécifique de la solution

Dans le cadre de nos hypothèses (concentration et courant constants) :

$$\rho = \text{cte} \quad C = \text{cte} \quad Q = \text{cte} \quad \lambda = \text{cte}$$

T n'étant, à l'équilibre thermique, fonction que de r dans le repère mobile :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

D'autre part, T n'étant fonction que de r :

$$\text{div grad } T = \Delta T = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right)$$

et (I) devient :

$$Q + \frac{\lambda}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = 0$$

La solution générale de cette équation différentielle est :

$$T = - \frac{Q}{4\lambda} r^2 + K_1 \ln r + K_2$$

où K_1 et K_2 sont deux constantes d'intégration.

Posons alors comme condition aux limites :

$$r = 0 \quad T = T_m \quad (T \text{ maximum})$$

De plus, $T(r)$ est physiquement une fonction continue de r qui ne peut admettre un maximum qui soit un point anguleux dans un milieu homogène d'où la condition :

$$\left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=0} = 0$$

On obtient ainsi :

$$T(r) = - \frac{Q}{4\lambda} r^2 + T_m$$

En particulier pour $r = R$ on a $T = T_p$ et on retrouve l'expression de BLOEMENDAL (32)

$$T_m - T_p = \frac{QR^2}{4\lambda}$$

En fait, on maintient l'extérieur du tube à la température T_0 et c'est la différence $T_p - T_0$ qu'il nous reste à évaluer.

Dans la masse en verre du tube les isothermes sont encore, par raison de symétrie, des cylindres concentriques (Fig. 56). A l'équilibre (régime permanent) le flux de chaleur Ψ est conservatif et il lui correspond un débit de chaleur constant ϕ par unité de temps, à travers un cylindre de hauteur L et de rayon r compris entre R et $R + e$.

$$\phi(r) = 2\pi r L \Psi = - 2\pi r L \lambda_V \frac{dT}{dr} = \phi(R)$$

avec λ_V conductivité thermique du verre en $\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{°C}^{-1}$

Cette équation différentielle admet pour solution :

$$T(r) = - \frac{\phi(R)}{2\pi L \lambda_V} \text{Log } r + C$$

où C est une constante d'intégration.

A l'équilibre thermique, donc en régime permanent, toute la chaleur créée par effet Joule est évacuée d'où :

$$\phi(R) = + Q \pi R^2 L$$

Si on admet que la fonction $T(r)$ est continue au passage verre-solution ($r=R$) on a :

$$T(R) = T_p$$

De ces relations, on déduit la température dans la masse du verre du tube :

$$T = T_p + \frac{QR^2}{2\lambda_V} \ln \frac{R}{r}$$

Si on admet que $T(r)$ est continue au passage verre-bain extérieur ($r=R+e$) on obtient l'expression finale :

$$T_m - T_o = \frac{QR^2}{4\lambda} + \frac{QR^2}{2\lambda_V} \ln \left(1 + \frac{e}{R}\right) \quad (34)$$

3. CALCUL DE LA CHALEUR CREEE PAR EFFET JOULE

Pour un tube cylindrique de section S , de longueur l , rempli d'acide HA monovalent à la concentration C , la chaleur Q est donnée par :

$$Q = \frac{RI^2}{Sl} = \frac{\delta^2}{\gamma} = \frac{\delta^2}{(\Lambda_H + \Lambda_A)\alpha C} = E \cdot \delta$$

avec δ densité de courant en A/cm^2
 Λ_i conductivité équivalente de l'ion i à la concentration αc
 α degré de dissociation de l'acide HA
 γ conductivité spécifique de la solution

4. APPLICATION AU CAS DES ACIDES PICRIQUE ET BENZOÏQUE (Fig. 57)

$\lambda = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ valeur moyenne indépendante de la concentration en première approximation pour les solutions diluées.

$\lambda_V = 2,56 \cdot 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ valeur moyenne pour du verre

$\Lambda_H \approx \Lambda_H^\circ \approx 350 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ equiv.}^{-1}$

$\Lambda_A^\circ \approx 30 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ equiv.}^{-1}$ (acide picrique)
 $32 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ equiv.}^{-1}$ (acide benzoïque)

$J = 4,18 \text{ Joule/calorie}$

$R = 0,25 \text{ cm}$

$e = 0,15 \text{ cm}$

ici $\frac{R^2}{4\lambda} = 2,63$ et $\frac{R^2}{2\lambda_V} \ln(1 + \frac{e}{R}) = 1,37$ pour Q en $\text{Joule/cm}^3/\text{s}$

$$T_m - T_o = \Delta T \text{ électrolyte} + \Delta T \text{ verre} = 2,63 Q + 1,37 Q$$

C (mole/l)	$\delta = 255 \mu\text{A}/\text{cm}^2$		$\delta = 510 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	
	$T_m - T_o$ (°C) (acide picrique)	$T_m - T_o$ (°C) (acide benzoïque)	$T_m - T_o$ (°C) (acide picrique)	$T_m - T_o$ (°C) (acide benzoïque)
$2 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
10^{-5}	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-1}$

ANNEXE 7

DOSAGE DE L'ACIDE BENZOÏQUE DANS LE BENZÈNE

1. INTRODUCTION

On dose l'acide benzoïque dissous dans l'eau pure par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à la longueur d'onde $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ (raie du mercure) sans difficulté. La loi de Beer Lambert s'applique en effet dans ce domaine spectral pour des concentrations comprises entre 0 et 5.10^{-3} M. et des épaisseurs traversées de l'ordre du centimètre.

Ce même dosage est encore possible si l'eau est saturée en benzène à condition de prendre comme blanc de référence de l'eau saturée en benzène et de travailler aux longueurs d'onde proches de $\lambda = 2730 \text{ \AA}$. Cependant, la mesure est bien moins précise. C'est pourquoi le dosage de l'acide benzoïque dans le benzène par une méthode faisant intervenir l'extraction par l'eau se heurte à de sérieuses difficultés surtout lorsqu'on n'est pas certain que l'eau utilisée pour pratiquer l'extraction se sature en benzène. Aussi, avons-nous cherché à mesurer directement la concentration en acide benzoïque dans le benzène par spectrofluorimétrie et par spectrophotométrie d'absorption dans l'I.R.

2. DOSAGE PAR SPECTROFLUORESCENCE MOLECULAIRE

Les mesures ont été réalisées sur un spectrofluorimètre PERKIN ELMER, modèle 204. Les échantillons étalonnés, ont été préparés à partir de benzène pur pour spectroscopie et d'acide benzoïque cristallisé pur R.P. Les cuves sont en quartz, de section carrée (1 cm de côté). La longueur d'onde d'excitation est 290 nm et celle d'analyse 340 nm. Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus pour l'étalonnage.

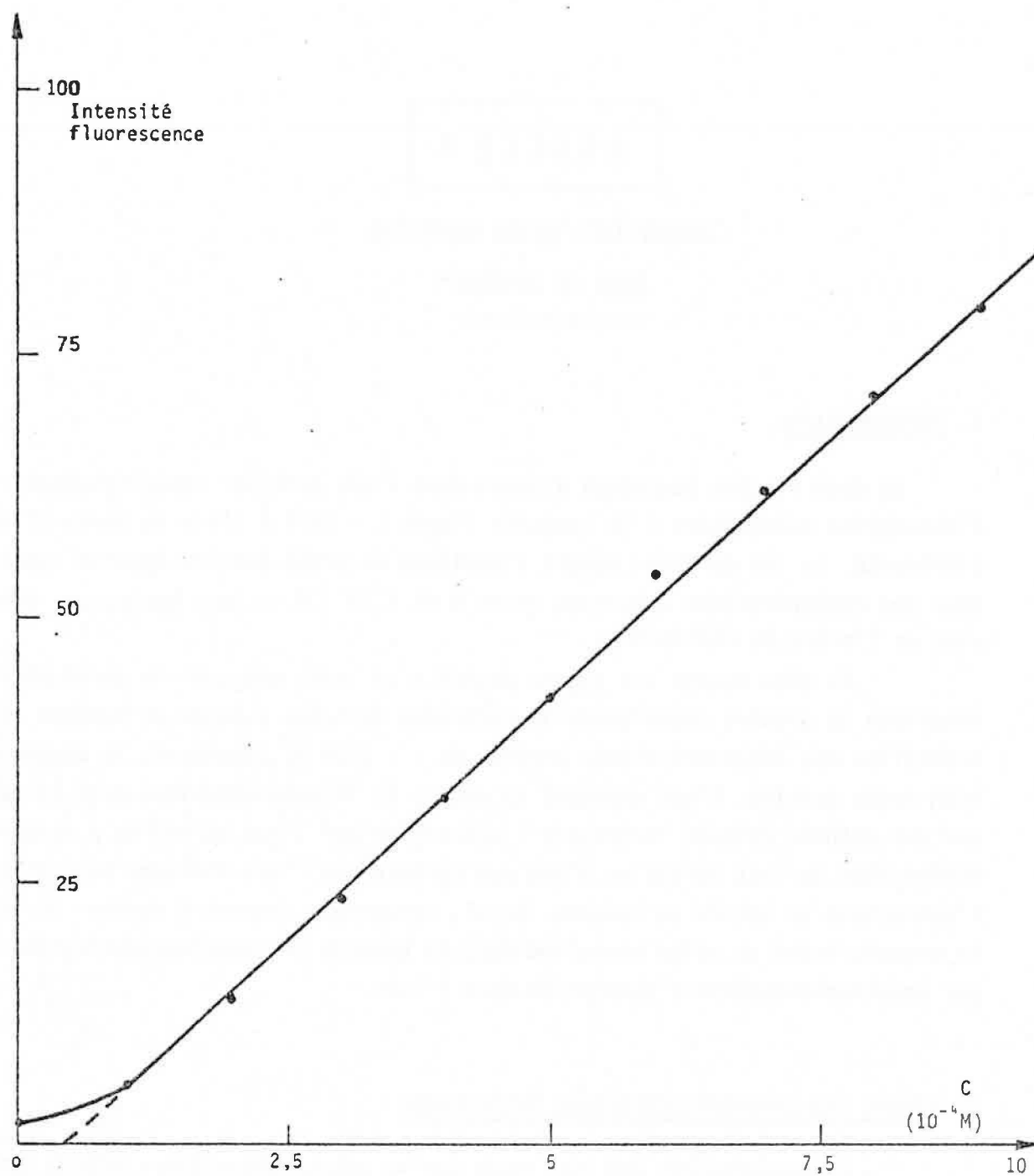


Figure 58

Courbe d'étalonnage de l'acide benzoïque dissous dans le benzène et dosé par spectrofluorescence moléculaire.

Concentration (10^{-4} M)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Intensité de la fluorescence	2	5,5	14	23,5	33	42,5	54	62	71	79	88,5

Si l'on exclue la valeur obtenue pour $C = 0$ (le benzène contient une petite quantité d'acide benzoïque $< 0,0014$ % en poids), on s'aperçoit que la corrélation est excellente (Fig. 58). $I = 9,321 \cdot 10^4 C - 3,967$ (C en mole/l)
 $r^2 = 0,999$

Par conséquent, à condition de disposer d'étalons fiables, la spectrofluorescence moléculaire permet de doser, avec précision, l'acide benzoïque contenu dans le benzène, à condition de se ramener au domaine de concentration (pour notre appareillage) :

$$10^{-4} \text{ M} : \leq C \leq 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Il est toutefois nécessaire d'utiliser pour les dilutions éventuelles, du benzène exempt d'acide benzoïque et de s'assurer qu'aucune substance parasite ne modifie, en la bloquant ou en l'augmentant, la fluorescence due à l'acide benzoïque. A cet égard, nous avons vérifié que l'eau dissoute dans le benzène est sans effet.

3. DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE INFRA-ROUGE

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER modèle 457. Les cellules sont constituées de fenêtres en KBr séparées par des intercalaires d'épaisseur 1mm. Les solutions étalons sont préparées à partir de produits très purs comme dans le cas précédent. Avec un bon réglage de l'appareil l'enregistrement des spectres infra-rouges montre l'existence de plusieurs pics. Des mesures ont été réalisées sur les cinq principaux aux longueurs d'onde :

$$1285 \text{ cm}^{-1} - 1320 \text{ cm}^{-1} - 1415 \text{ cm}^{-1} - 1680 \text{ cm}^{-1} - 1725 \text{ cm}^{-1}$$

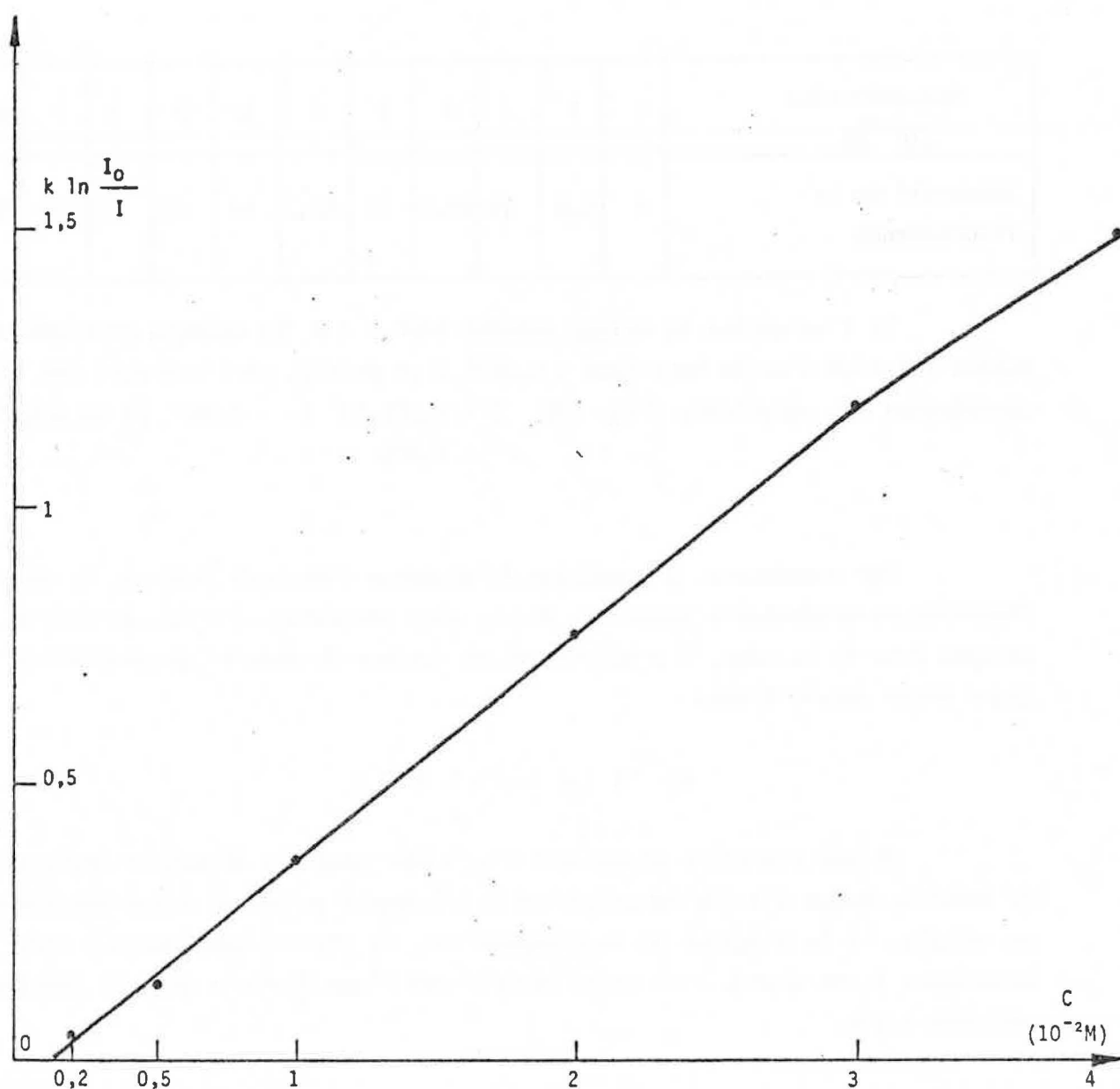


Figure 59

Courbe d'étalonnage de l'acide benzoïque dissous dans le benzène et dosé par spectrophotométrie d'absorption I.R.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus pour $\lambda = 1285 \text{ cm}^{-1}$

C(mole/l)	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$k \ln \frac{I_0}{I}$	1,500	1,177	0,766	0,362	0,136	0,046

La courbe d'étalonnage (Fig.59) montre que la loi de Beer Lambert est assez bien vérifiée sauf aux bornes du domaine étudié,

Par conséquent, la spectrophotométrie dans l'I.R. permet un dosage direct de l'acide benzoïque dans le benzène à condition de se ramener au domaine de concentration (pour notre appareillage)

$$2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \leq C \leq 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La présence d'eau, dissoute dans le benzène, n'altère pas les mesures si l'on opère à la longueur d'onde choisie.

ANNEXE 8

DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE DE PARTAGE DES ACIDES PICRIQUE ET BENZOÏQUE ENTRE L'EAU ET LE BENZÈNE

1. DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE DANS LE CAS DE L'ACIDE PICRIQUE

1.1. Principe de la méthode

On part de volumes V_B^0 et V_E^0 connus de benzène et d'eau exempts d'acide . On dissout dans le benzène une quantité précise, obtenue par pesée, d'acide picrique cristallisé soit Q_0 . On agite ensemble le benzène contenant l'acide et l'eau suffisamment longtemps pour que l'équilibre de partage soit atteint. Puis on dose l'eau par spectrophotométrie d'absorption à la longueur d'onde $\lambda = 4640 \text{ \AA}$. Soit C_E la concentration mesurée en acide dans l'eau à l'équilibre. La concentration dans le benzène est alors C_B telle que :

$$C_B V_B^0 + C_E V_E^0 = Q_0$$

1.2. Résultats

Nous déterminons par la méthode exposée ci-dessus cinq couples de valeurs (C_B , C_E). Nous cherchons alors à relier C_B et C_E par une loi simple. Plus précisément nous essayons deux types d'ajustement :

$$y = a x^b$$

$$y = a x^2 + b x$$

Les calculs sont réalisés sur une calculatrice programmable HP 65. Finalement, nous retenons la relation suivante :

$C_B = 184,5 C_E^2 + 0,125 C_E$

(I)

D'autres couples de valeurs à l'équilibre (C_B , C_E) sont donnés pour le même système dans les tables critiques internationales (82).

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs de C_B mesurées à celles obtenues par la relation (I) pour l'ensemble des couples expérimentaux dont nous disposons. On en déduit le domaine de validité de (I).

C_E (mole/l)	C_B mesuré (mole/l)	C_B calculé (mole/l)	écart relatif (%)	Origine des données
$3,14 \cdot 10^{-4}$	$6,13 \cdot 10^{-5}$	$5,75 \cdot 10^{-5}$	6,2	expérience
$1,41 \cdot 10^{-3}$	$5,39 \cdot 10^{-4}$	$5,42 \cdot 10^{-4}$	0,6	
$2,52 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	2,6	
$4,82 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$	0	
$7,68 \cdot 10^{-3}$	$11,85 \cdot 10^{-3}$	$11,85 \cdot 10^{-3}$	0	
$2,08 \cdot 10^{-3}$	$9,32 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	13,7	tables critiques
$3,26 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-3}$	5,3	
$7,05 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	1,0	
$1,01 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	0,5	
$1,60 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$4,92 \cdot 10^{-2}$	1,6	
$2,40 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	9,0	
$3,37 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$2,14 \cdot 10^{-1}$	18,9	

En conclusion, nous pouvons considérer que les concentrations à l'équilibre de l'acide picrique dissous dans de l'eau et du benzène en contact obéissent à la relation :

$$C_B = 184,5 C_E^2 + 0,125 C_E$$

dans le domaine $0 \leq C_E \leq 1,5 \cdot 10^{-2} M$

où C_E , concentration dans l'eau, et C_B , concentration dans le benzène, sont exprimées en mole/litre.

2. DETERMINATION DE L'EQUILIBRE DANS LE CAS DE L'ACIDE BENZOÏQUE

2.1. Principe de la méthode

Le principe est le même que dans le cas de l'acide picrique. Les dosages de l'eau sont effectués par spectrophotométrie d'absorption dans l'U.V. à la longueur d'onde 2730 Å, le blanc de référence étant constitué d'eau pure saturée en benzène, ou bien par dosage acide base suivi par pH métrie.

2.2. Résultats

Le tableau ci-dessous regroupe les données expérimentales. Les valeurs diffèrent légèrement de celles fournies par les tables critiques internationales (82). Un calcul identique à celui effectué dans le cas de l'acide picrique nous amène à adopter la relation :

$$C_B = 1132 C_E^2 + 0,479 C_E \quad (II)$$

C_E (mole/l)	C_B mesuré (mole/l)	C_B calculé (mole/l)	Ecart relatif (%)
$7,80 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	22
$1,25 \cdot 10^{-3}$	4,47. "	2,37. "	47
2,47. "	9,67. "	8,09. "	16
2,80. "	9,74. "	$1,02 \cdot 10^{-2}$	4,7
3,79. "	$1,75 \cdot 10^{-2}$	1,81. "	3,4
3,90. "	1,80. "	1,91. "	6,1
4,88. "	2,76. "	2,93. "	6,2
5,32. "	3,56. "	3,46. "	2,8
5,80. "	4,02. "	4,08. "	1,5
6,71. "	5,61. "	5,42. "	3,4
7,50. "	6,54. "	6,72. "	2,8
7,78. "	7,33. "	7,22. "	1,5

Nous pouvons donc admettre que les concentrations à l'équilibre de l'acide benzoïque dissous dans de l'eau et du benzène en contact obéissent à la relation :

$$C_B = 1132 C_E^2 + 0,479 C_E$$

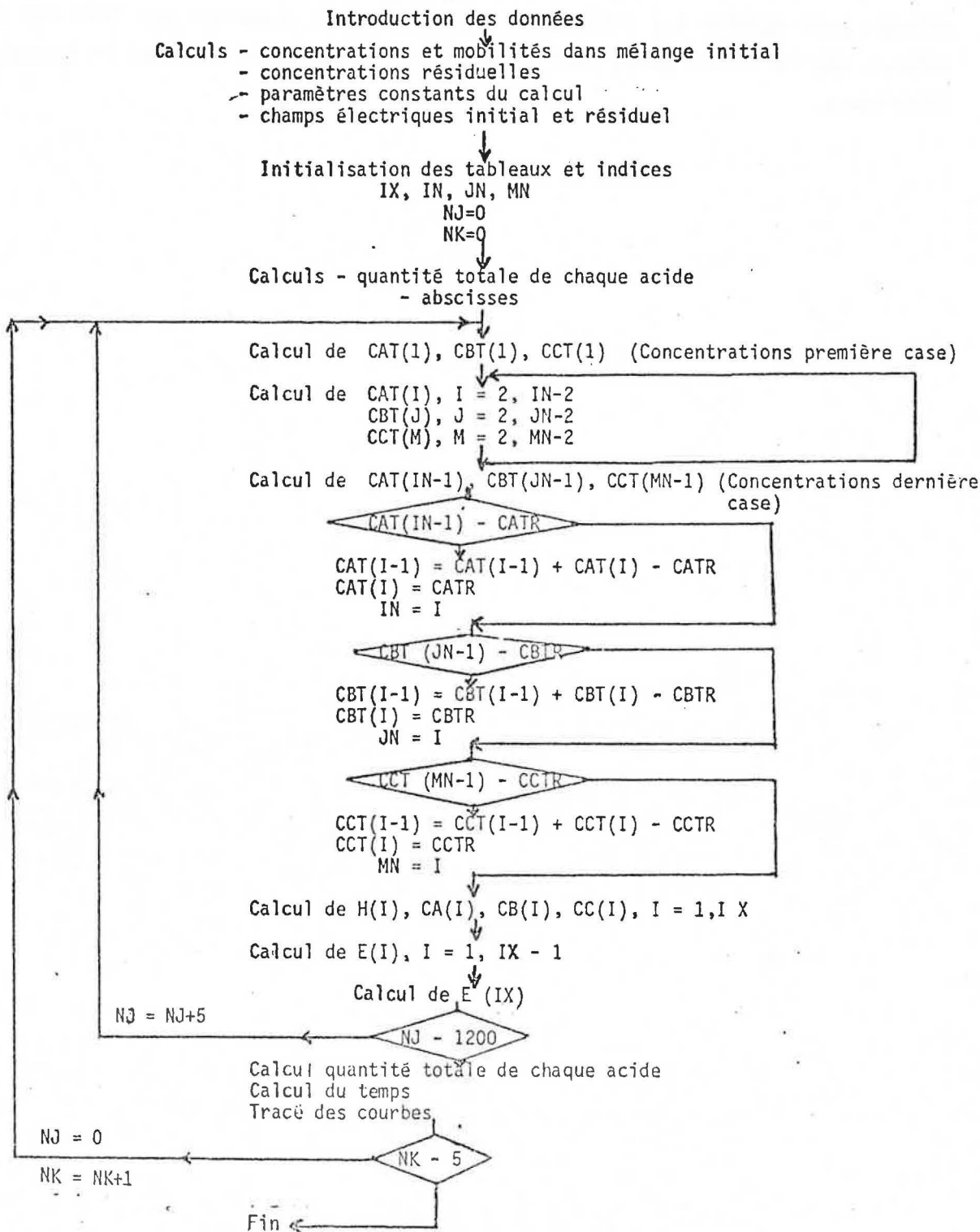
dans le domaine $0 < C_E < 1.10^{-2} M$

où C_E , concentration dans l'eau, et C_B , concentration dans le benzène, sont exprimées en mole/l.

Nota : On remarque que des écarts relatifs importants entre C_B calculé et C_B mesuré existent pour certaines valeurs aux faibles concentrations. Ils sont probablement dus à des erreurs de dosage et justifieraient qu'on élimine ces valeurs pour établir les relations. Nous ne l'avons cependant pas fait car ces valeurs ont un faible poids statistique et la relation ne sert qu'aux calculs théoriques.

ANNEXE 9

I) ORDINOGRAMME DU PROGRAMME DE CALCUL
POUR UN MELANGE DE TROIS ACIDES



II) LISTING DU PROGRAMME DE CALCUL :

"APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE

AU MELANGE DE TROIS ACIDES"

```

1  C  DECLARATIONS
2      DIMENSION CAT(600),CA(600),CBI(600),CB(600),H(600),E(600),X(600),
3      ICCT(600),CC(600)
4      INTEGER BLAN,STAR
5      DATA BLAN,STAR/1H,1H*/
6      COMMON BLAN,STAR
7      REAL LA,LB,LC,LH,LCH
8      READ(1,100) LA,LB,LC,CAT0,CBT0,CCT0,DELT,WKA,WKB,WKC
9      100 FORMAT(8E10.4/2E10.4)
10     WRITE(3,300)
11     300 FORMAT(44H ELECTROPHORESE D UN MELANGE DE TROIS ACIDES///)
12  C  DONNEES ET PARAMETRES
13     LH=349.8
14     LCH=199.1
15     FAR=96493.
16     WKE=1.E-20
17     DT=5.
18     DS=0.1
19     L=5
20     R=8.3144
21     TE=298.16
22     B2=60.65
23     B4=0.23
24     R3=DELT/FAR
25     ALPHA=0.001
26     BETA=0.001
27     TETA=0.001
28     IR=0
29     JR=0
30  C  CALCUL DES CONCENTRATIONS INITIALES
31     HE=CAT0+CBT0+CCT0
32     21 HV=HE
33     HE=(WKE/HV)+(WKA*CAT0/(WKA+HV))+(WKB*CBT0/(WKB+HV))+(WKC*CCT0/
34     1(WKC+HV))
35     D=ABS((HE-HV)/HV)
36     IR=IR+1
37     IF(D-1.E-03)20,20,21
38     20 H0=HE
39     CA0=WKA*CAT0/(WKA+H0)
40     CB0=WKB*CBT0/(WKB+H0)
41     CC0=WKC*CCT0/(WKC+H0)
42     OH0=WKE/H0
43  C  CALCUL DES MOBILITES DANS LE MELANGE
44     CA1=1000.*CA0
45     CB1=1000.*CB0
46     CC1=1000.*CC0
47     H1=1000.*H0
48     OH1=1000.*OH0
49     UA=-1.*(LA-(B4*LA+P2)*SQRT(CA1))/FAR
50     UB=-1.*(LB-(B4*LB+P2)*SQRT(CB1))/FAR
51     UC=-1.*(LC-(B4*LC+P2)*SQRT(CC1))/FAR
52     UH=(LH-(B4*LH+B2)*SQRT(H1))/FAR
53     UOH=-1.*(LOH-(B4*LOH+B2)*SQRT(OH1))/FAR
54     DA=-UA*R*TE/FAR
55     DB=-UB*R*TE/FAR
56     DC=-UC*R*TE/FAR

```

```

57      DH=UH*R*TE/FAR
58      DOH=-UOH*R*TE/FAR
59      C  CALCUL DES CONCENTRATIONS RESIDUELLES
60      CATR=ALPHA*CATO
61      CBTR=BETA*CBTO
62      CCTR=TETA*CCTO
63      HE=CATR+CBTR+CCTR
64      23  HV=HE
65      HE=(WKE/HV)+(WKA*CATR/(WKA+HV))+(WKB*CBTR/(WKB+HV))+(WKC*CCTR/
66      1(WKC+HV))
67      D=ABS((HE-HV)/HV)
68      JR=JR+1
69      IF(D-1,E-03)22,22,23
70      22  HR=HE
71      CAR=WKA*CATR/(WKA+HR)
72      CBR=WKB*CBTR/(WKB+HR)
73      CCR=WKC*CCTR/(WKC+HR)
74      OHR=WKE/HR
75      C  CALCUL DES AUTRES PARAMETRES
76      R1=(UA*DT)/(2.*DS)
77      R2=(DA*DT)/(DS*DS)
78      R5=DOH*WKE/DS
79      R7=(UB*DT)/(2.*DS)
80      R8=(DB*DT)/(DS*DS)
81      R9=DH/DS
82      R10=DA/DS
83      R11=DB/DS
84      R12=UOH*WKE
85      R13=(UC*DT)/(2.*DS)
86      R14=(DC*DT)/(DS*DS)
87      R15=DC/DS
88      C  CALCUL DES CHAMPS INITIAL ET RESIDUEL
89      EO=R3/(UH*HO-UA*CAO-UB*CB0-UC*CCO-UOH*OHO)
90      ER=R3/(UH*HR-UA*CAR-UB*CBR-UC*CCR-UOH*OHR)
91      ERL=DELT/(LH*HR+LA*CAR+LB*CBR+LC*CCR+LOH*OHR)
92      WRITE(3,311) CATO,CBTO,CAO,CB0,HO,CATR,CBTR,CAR,CBR,HR,DT,DS,TE,
93      1DELT,LA,LB,LH,LOH,UA,UB,UH,UOH,DA,DB,DH,DOH,WKA,WKB,WKE,CO,ER,ERL,
94      2IR,JR,CCTO,CCO,CCTR,CCR,LC,UC,TC,WKC
95      311 FORMAT(' CATO ',E10.4,/, ' CBTO ',E10.4,/, ' CAO ',E10.4,/, ' CB0 ',
96      1'E10.4,/, ' HO ',E10.4,/, ' CATR ',E10.4,/, ' CBTR ',E10.4,/,
97      2/, ' CAR ',E10.4,/, ' CBR ',E10.4,/, ' HR ',E10.4,/, ' DT ',
98      3E10.4,/, ' DS ',E10.4,/, ' TE ',E10.4,/, ' DELT ',E10.4,/,
99      4' LA ',E10.4,/, ' LB ',E10.4,/, ' LH ',E10.4,/, ' LOH ',
100     5E10.4,/, ' UA ',E10.4,/, ' UB ',E10.4,/, ' UH ',E10.4,/, ' UOH ',
101     6'E10.4,/, ' DA ',E10.4,/, ' DB ',E10.4,/, ' DH ',
102     7E10.4,/, ' DOH ',E10.4,/, ' WKA ',E10.4,/, ' WKB ',E10.4,/,
103     8' WKE ',E10.4,/, ' EO ',E10.4,/, ' ER ',E10.4,/, ' ERL ',
104     9E10.4,/, ' IR ',E10.4,/, ' JR ',E10.4,/, ' CCTO ',E10.4,/, ' CCO ',
105     1E10.4,/, ' CCTR ',E10.4,/, ' CCR ',E10.4,/, ' LC ',E10.4,/,
106     2' UC ',E10.4,/, ' DC ',E10.4,/, ' WKC ',E10.4)
107      NK=0
108      NJ=0
109      C  INITIALISATION DES VARIABLES
110      IX=600
111      IN=IX+1
112      JN=IX+1
113      MN=IX+1
114      DO11=1,IX
115      CAT(1)=CATO
116      CBT(1)=CBTO
117      CCT(1)=CCTO
118      CA(1)=CAO
119      CB(1)=CB0
120      CC(1)=CCO
121      H(1)=HO
122      1 E(1)=EO
123      C  CALCUL DE LA QUANTITE TOTALE DE CHAQUE ACIDE A L INSTANT INITIAL
124      QX=FLOAT(IX)
125      QAO=CAT0*QX

```

```

126      QBO=CBTO*QX
127      QCO=CCTO*QX
128  C   CALCUL DE L ABSCISSE
129      X(1)=0.
130      DO14I=2,IX
131      14 X(I)=X(I-1)+DS
132  C   CALCUL ITERATIF EN FONCTION DU TEMPS
133      4 NJ=NJ+L
134  C   CALCUL DE CAT(1) , CBT(1) , CCT(1)
135      AMEM1=CAT(1)
136      BMEM1=CBT(1)
137      CMEM1=CCT(1)
138      CAT(1)=AMEM1-R1*(CA(2)*(E(1)+E(2)))+R2*(CAT(2)-AMEM1)
139      CBT(1)=BMEM1-R7*(CB(2)*(E(2)+E(1)))+R8*(CBT(2)-BMEM1)
140      CCT(1)=CMEM1-R13*(CC(2)*(E(1)+E(2)))+R14*(CCT(2)-CMEM1)
141      AMEM2=AMEM1
142      BMEM2=BMEM1
143      CMEM2=CMEM1
144  C   LIMITATION DES INDICES
145      IK=IN-2
146      JK=JN-2
147      MK=MN-2
148      KK=IX-1
149  C   CALCUL DES CAT(I) , CBT(I) , CCT(I)
150      DO5I=2,IK
151      AMEM1=CAT(I)
152      E1=E(I-1)+E(I)
153      E2=E(I)+E(I+1)
154      CAT(I)=AMEM1+R1*(CA(I)*E1-CA(I+1)*E2)+R2*(AMEM2+CAT(I+1)-2.*AMEM1)
155      AMEM2=AMEM1
156      5 CONTINUE
157      DO6J=2,JK
158      BMEM1=CBT(J)
159      E1=E(J-1)+E(J)
160      E2=E(J)+E(J+1)
161      CBT(J)=BMEM1+R7*(CB(J)*E1-CB(J+1)*E2)+R8*(BMEM2+CBT(J+1)-2.*BMEM1)
162      BMEM2=BMEM1
163      6 CONTINUE
164      DO30K=2,MK
165      CMEM1=CCT(K)
166      E1=E(K-1)+E(K)
167      E2=E(K)+E(K+1)
168      CCT(K)=CMEM1+R13*(CC(K)*E1-CC(K+1)*E2)+R14*(CMEM2+CCT(K+1)-2.*
169      1CMEM1)
170      CMEM2=CMEM1
171      30 CONTINUE
172  C   CALCUL DE CAT(IN-1) , CBT(JN-1) , CCT(MN-1)
173      I=IN-1
174      J=JN-1
175      K=MN-1
176      CAT(I)=CAT(I)+R1*(CA(I)*(E(I-1)+E(I)))+R2*(AMEM2-CAT(I))
177      CBT(J)=CBT(J)+R7*(CB(J)*(E(J-1)+E(J)))+R8*(BMEM2-CBT(J))
178      CCT(K)=CCT(K)+R13*(CC(K)*(E(K-1)+E(K)))+R14*(CMEM2-CCT(K))
179  C   TEST SUR CAT(IN-1)
180      IF(CAT(I)-CATR)9,9,8
181      9 CAT(I-1)=CAT(I-1)+CAT(I)-CATR
182      CAT(I)=CATR
183      IN=I
184      8 CONTINUE
185  C   TEST SUR CBT(JN-1)
186      IF(CBT(J)-CBTR)11,11,10
187      11 CBT(J-1)=CBT(J-1)+CBT(J)-CBTR
188      CBT(J)=CBTR
189      JN=J
190      10 CONTINUE
191  C   TEST SUR CCT(MN-1)
192      IF(CCT(K)-CCTR)31,31,32
193      31 CCT(K-1)=CCT(K-1)+CCT(K)-CCTR
194      CCT(K)=CCTR

```

```

195      MN=K
196      32 CONTINUE
197      C  CALCUL DE H(I) , CA(I) , CB(I) , CC(I)
198          DO12I=1,IX
199          CATI=CAT(I)*WKA
200          CBTI=CBT(I)*WKB
201          CCTI=CCT(I)*WKC
202          HE=H(I)
203      23 HV=HE
204          HE=(WKE/HV)+(CATI/(WKA+HV))+(CBTI/(WKB+HV))+(CCTI/(WKC+HV))
205          D=ABS((HE-HV)/HV)
206          IF(D-1.E-03)24,24,25
207      24 H(I)=HE
208          CA(I)=CATI/(WKA+HE)
209          CB(I)=CBTI/(WKB+HE)
210          CC(I)=CCTI/(WKC+HE)
211      12 CONTINUE
212      C  CALCUL DE E(I)
213          DO13I=1,KK
214          H1=H(I)
215          H2=H(I+1)
216          E(I)=(R3+(H2-H1)*(R9+R5/(H1*H2))-R10*(CA(I+1)-CA(I))-R11*(CB(I+1)-
217          1CB(I))-R15*(CC(I+1)-CC(I)))/(UH*H1-R12/H1-UA*CA(I)-UB*CB(I)-UC*
218          2CC(I))
219      13 CONTINUE
220      C  CALCUL DE E(IX)
221          H1=H(IX)
222          E(IX)=(R3-R9*H1+R5/H1+P10*CA(IX)+R11*CB(IX)+R15*CC(IX))/(UH*H1-
223          1R12/H1-UA*CA(IX)-UB*CB(IX)-UC*CC(IX))
224      C  TEST D ECRITURE
225          IF(NJ-1200) 4,15,15
226      15 NK=NK+1
227      C  CALCUL DE LA QUANTITE TOTALE DE CHAQUE ACIDE
228          QA=0.
229          QB=0.
230          QC=0.
231          DO26I=1,IX
232          QA=QA+CAT(I)
233          QB=QB+CBT(I)
234          QC=QC+CCT(I)
235      26 CONTINUE
236      C  CALCUL DU TEMPS
237          MT=1200*NK
238      C  TRACE DES COURBES
239          *WRITE(3,305)
240      305 FORMAT(1H1,53X,'ELECTROPHORESE D UN MELANGE DE TROIS ACIDES',/,/,
241          156X,'PROFIL DE CONCENTRATION DE L ACIDE A')
242          *WRITE(3,304) MT
243      304 FORMAT(/,59X,8H TEMPS ,8X,15,2X,10H SECONDES////)
244          CALL GRAPHE(X,CAT,IX,BLAN,STAR)
245          *WRITE(3,306)
246      306 FORMAT(1H1,53X,'ELECTROPHORESE D UN MELANGE DE TROIS ACIDES',/,/,
247          156X,'PROFIL DE CONCENTRATION DE L ACIDE B')
248          *WRITE(3,304) MT
249          CALL GRAPHE(X,CBT,IX,BLAN,STAR)
250          *WRITE(3,310) QAO,QBO,QCO,QA,QB,QC
251      310 FORMAT(/,8X,7H QAO = ,E10.4,/,/ QBO = ,E10.4,7H QCO = ,E10.4,
252          16H QA = ,E10.4,6H QB = ,E10.4,6H QC = ,E10.4////)
253          *WRITE(3,312)
254      312 FORMAT(1H1,53X,'ELECTROPHORESE D UN MELANGE DE TROIS ACIDES',/,/,
255          156X,'PROFIL DE CONCENTRATION DE L ACIDE C')
256          *WRITE(3,304) MT
257          CALL GRAPHE(X,CCT,IX,BLAN,STAR)
258          *WRITE(3,310) QAO,QBO,QCO,QA,QB,QC
259          *WRITE(3,307)
260      307 FORMAT(1H1,53X,'ELECTROPHORESE D UN MELANGE DE TROIS ACIDES',/,/,
261          162X,'PROFIL DU CHAMP ELECTRIQUE')
262          *WRITE(3,304) MT
263          CALL GRAPHE(X,E,IX,BLAN,STAR)

```

```

264      NJ=0
265      IF(NK=5) 4,7,7
266      7 CONTINUE
267      STOP
268      END

```

```

1      SUBROUTINE GRAPHE (A,B,N)
2      DIMENSION A(1),B(1),Z(11)
3      INTEGER BLAN,STAR
4      COMMON BLAN,STAR
5      CALL BORNES (B,N,BMAX,BMIN)
6      IF(BMAX-BMIN) 1,2,3
7      1 WRITE(3,900)
8      RETURN
9      2 WRITE(3,901) BMAX
10     RETURN
11     3 Z(1)=BMIN
12     DO 4 I=2,11
13     4 Z(I)=Z(1)+FLOAT(I-1)*(BMAX-BMIN)*0.1
14     WRITE(3,902) Z
15     DO 6 I=1,N
16     K=(B(I)-BMIN)/(BMAX-BMIN)*100.+1.5
17     WRITE(3,903) A(I),Z(I),(BLAN,J=1,K),STAR
18     WRITE(3,904)
19     IF(I-1/10*10) 6,5,6
20     5 WRITE(3,905)
21     6 CONTINUE
22     900 FORMAT(1H0,38X,44H ***ERREUR DANS LE CALCUL DES BORNES***)
23     901 FORMAT(1H0,46X,19H DROITE D'APPROXIMATION,2X,E10.4)
24     902 FORMAT(1H0,20X,11E10.4,1H0,6X,1HX,11X,1HY,6X,1H+,10(10H-----+))
25     2)
26     903 FORMAT(1H ,1X,E10.4,3X,E10.4,10SA1)
27     904 FORMAT(1H+,25X,1HI,10(10H      I))
28     905 FORMAT(1H+,26X,99(1H-))
29     RETURN
30     END

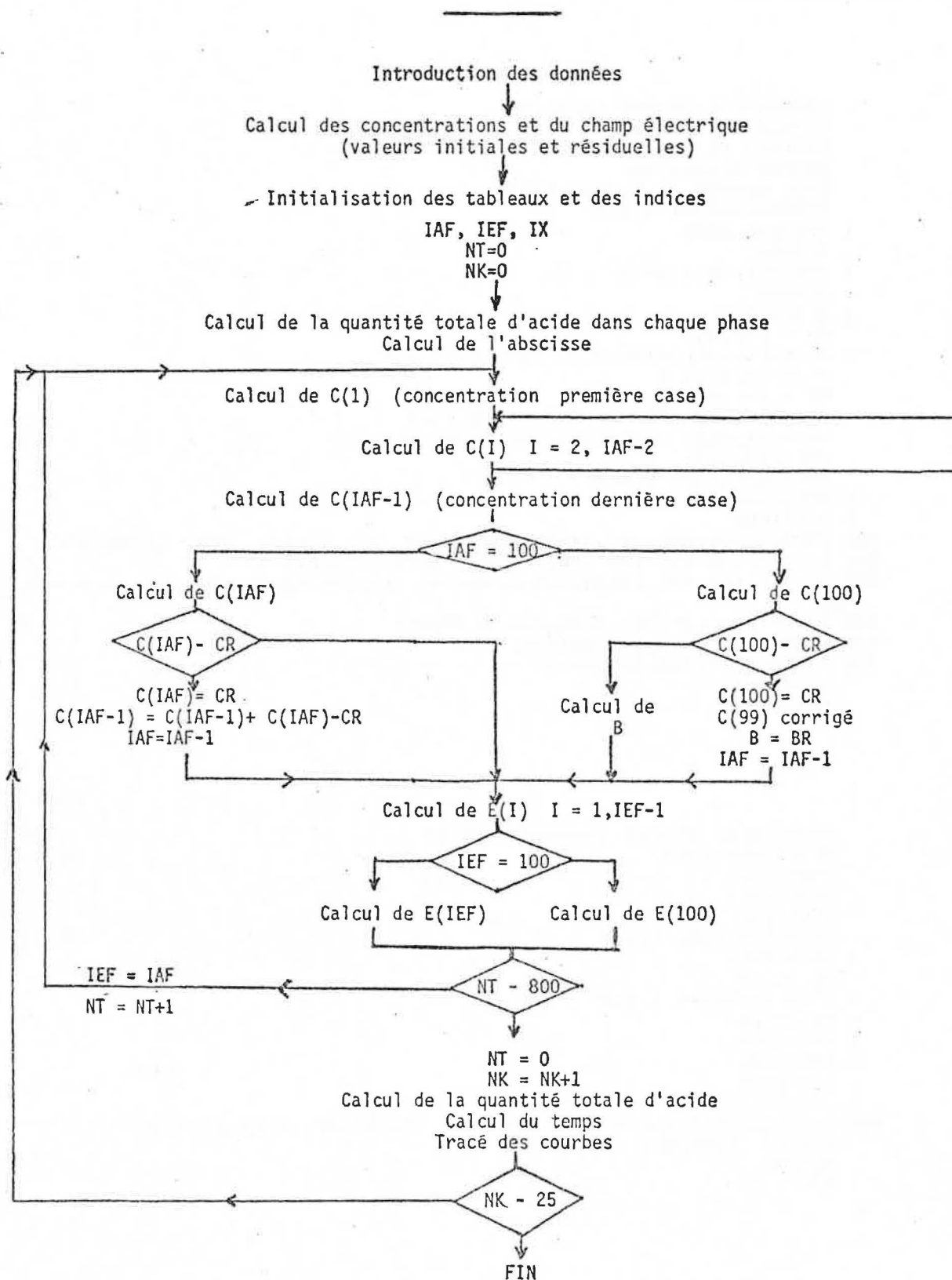
```

```

1      SUBROUTINE BORNES (B,N,BMAX,BMIN)
2      DIMENSION B(1)
3      BMAX=B(1)
4      BMIN=B(1)
5      DO 1 I=2,N
6      IF(B(I)-BMIN) 3,3,4
7      3 BMIN=B(I)
8      GO TO 10
9      4 IF(B(I)-BMAX) 5,5,6
10     5 GO TO 10
11     6 BMAX=B(I)
12     10 CONTINUE
13     1 CONTINUE
14     WRITE(3,900) BMAX,BMIN
15     900 FORMAT(1H0,30X,27H      VALEUR MAXIMALE =,E11.4,4X,27H
16     4VALEUR MINIMALE =,E11.4)
17     RETURN
18     END

```


III) ORDINOGRAMME DU PROGRAMME DE CALCUL :
 "TRANSFERT D'UN ACIDE DISSOUS DANS DEUX PHASES"



BIBLIOGRAPHIE

1. P. JOLIBOIS : CR. Acad. Sci, 1941, 212, 858
2. P. JOLIBOIS, F. FER, R. LATEULADE : CR. Acad.Sci, 1941, 213, 993
3. P. JOLIBOIS : "Nouveaux aperçus sur l'électrolyse", Bibliothèque de la Société Philomatique de Paris, 1943, 973
4. J. CLERIN : Thèse, Paris, 1945
5. J. GILBERT : Thèse, Paris, 1956
6. F. LANCELOT : Thèse, Lyon, 1971
7. O. LODGE : Brit. Assoc. Reports, 1886, 38, 389
8. W.C.D. WHETHAM : Phil. Trans., 1893, 184 A, 337 et 1895, 186 A, 507
9. O. MASSON : Phil. Trans., 1899, 192 A, 331
10. B.D. STEELE : J. Chem. Soc., 1901, 79, 414 ; Phil. Trans., 1902, 198 A, 105
11. R.B. DENISON, B.D. STEELE : Phil. Trans. 1906, 205 A, 449
12. J. KENDALL, B.L. CLARKE : Proc. Nat. Acad. Science, 1925, 11, 393
13. J. KENDALL, J.F. WHITE : Proc. Nat. Acad. Science, 1924, 10, 458
14. F. KOHLRAUSCH : Ann. Phys. Chem. (Leipzig), 1897, 62, 209
15. S. GLASSTONE : "Electrochimie des solutions", Félix Alcan, Paris 1936, Ch II, IV et V
16. D.A. MAC INNES ; L.G. LONGSWORTH : Chem. Rev., 1932, 11, 171
17. J.O. HINCKLEY : Int. Rev. Sci, Phys. Chem., Ser. Two, 1976, 13, 141
18. D. RODBARD : Ann. N.Y.Acad.Sci, 1973, 209, 515
19. L.G. LONGSWORTH : "Moving Boundary Electrophoresis", édité par M. BIER, Academic Press Inc. Publishers, 1959, p 91 et suivantes.
20. A.J.P. MARTIN, F.R.S. et F.M. EVERAERTS : Proc. Roy. Soc., 1970, A316, 493
21. H. HAGLUND : Science Tools, 1970, 17, 2
22. F.M. EVERAERTS, A.J. MULDER, T.P.E.M. VERHEGGEN : Int. Lab., 1974, Janv. Fev., 43
23. S. HJERTEN : Meth. Prot. Sep., 1976, 2, 219
24. W. PREETZ : Fort. Chem. Forsch., 1969, 11, 375
25. R. VIRTANEN : Acta Polytechnica Scandinavica, Ch. 123, Thèse, Helsinki, 1974
26. M. BIER : "Electrophoresis", Academic Press Inc., Publishers, 1959
27. G.J. MOODY, J.D.R. THOMAS : "Practical Electrophoresis", Merrow Publishing Co, 1975
28. R. AUDUBERT, S. de MENDE : "Les principes de l'électrophorèse", P.U.F., 1957
29. A. TISELIUS : Trans. Faraday Soc., 1937, 33, 524
30. Manuel d'instruction "Tiselius electrophoresis apparatus-model 38", Perkin Elmer, 1951
31. S. HJERTEN : "Free zone electrophoresis", Almqvist et Wiksell's Boktryckeri AB, Uppsala, 1967

32. H. BLOEMENDAL : "Zone electrophoresis in block and columns", Elsevier Publishing Co, 1963
33. R. VIRTANEN, P. KIVALO : Suomen Kemistilehti B, 1969, 42, 182
34. W. PREETZ, H. HOMBORG : J. Chromatogr. 1971, 54, 115
35. F.M. EVERAERTS, W.M.L. HOVING-KEULEMANS : Science Tools, 1970, 17, 25
36. R.P. TISON : J. Coll. Int. Sci., 1977, 60, 519
37. B.P. KONSTANTINOV, O.V. OSHURKOVA : Sov. Phys. Techn. Phys., 1966, 11, 693
38. W.L. HOLLAWAY, J. BALL : Int. Lab., 1977, Juil. Août, 41
39. Y. NAGAYANAGI : Int. Lab., 1977, Nov. Dec., 33
40. F.M. EVERAERTS : J. Chromatogr., 1972, 65, 3
41. F.M. EVERAERTS, T.P.E.M. VERHEGGEN : Science Tools, 1970, 17, 17
42. W. PREETZ, H.L. PFEIFER : Talanta, 1967, 14, 143
43. F.M. EVERAERTS, J. VACIK, T.P.E.M. VERHEGGEN, J. ZUSKA : J. Chromatogr., 1970, 49, 262
44. J.L. BECKERS, F.M. EVERAERTS : J. Chromatogr., 1970, 51, 339
45. H. SVENSSON : Acta Chem. Scand., 1961, 15, 325
46. O. VERSTERBERG, H. SVENSSON : Acta Chem. Scand., 1966, 20, 820
47. H. RILBE : Ann. N.Y. Acad. Sci, 1973, 209, 11
48. A. KOLIN : J. Chromatogr., 1967, 26, 164
49. B.J. DAVIS, L. ORNSTEIN : "Disc Electrophoresis". Distillation Products Division, Eastman Kodak Co, Rochester, N.Y., 1961.
50. T.M. JOVIN : Biochemistry, 1973, 12, 871
51. S. de MENDE, J. VERGNOLLE : C.R. Acad. Sci., 1948, 227, 1235
52. R.P. TISON : J. Coll. Int. Sci., 1975, 53, 271
53. T.P.E.M. VERHEGGEN, E.C. VAN BALLEGOOIJEN, C.H.MASSEN, F.M. EVERAERTS : J. Chromatogr., 1972, 64, 185
54. R.L. KAY, G.A. VIDULICH, A. FRATIELLO : Chemical Instrumentation, 1969, 1, 361
55. L. ARLINGER, R. ROUTS : Science Tools, 1970, 17, 21
56. G. BROUWER, G.A. POSTEMA : J. Electrochem. Soc., 1970, 117, 874
57. H. BRENNER, L.G. LEAL : AI Che J., 1978, 24, 246
58. T.W. NEE : J. Chromatogr., 1974, 93, 7
59. J.F.G. REIS, E.N. LIGHTFOOT, H.L. LEE : AI Che J., 1974, 20, 362
60. L.G. LONGSWORTH : J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 449
61. H.A. LEVINE, D.K. HARRISS, J.C. NICHOL : J. Phys. Chem., 1973, 77, 2989
62. M. COXON, M.J. BINDER : J. Chromatogr., 1974, 95, 133
63. G.T. MOORE : J. Chromatogr., 1975, 106, 1
64. V.P. DOLE : J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1119
65. D. TONDEUR, J.A. DODDS : J. Chim. Phys., 1972, 69, 441
66. M. COXON, M.J. BINDER : J. Chromatogr., 1974, 101, 1
67. J.O. HINCKLEY : J. Chromatogr., 1975, 109, 209

68. J.F. BROWN, J.O.N. HINCKLEY : J. Chromatogr., 1975, 109, 218
69. J.F. BROWN, J.O.N. HINCKLEY : J. Chromatogr., 1975, 109, 225
70. P. MILIOS, J. NEWMAN : J. Phys. Chem., 1969, 73, 298
71. M. BIER : AI Che Symp., 1971, 68, 84
72. C. GAVACH, T. MLODNICKA, J. GUASTALLA : C.R. Acad. Sci., 1968, 266, 1196
73. C. GAVACH : C.R. Acad. Sci., 1969, 269, 1356
74. B. D'EPENOUX, C. GAVACH : J. Coll. Int. Sci., 1976, 56, 138
75. R. AVEYARD, B. VINCENT : Prog. in surf. Sci., 1977, 8, 59
76. J. NEWMAN : "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering"
édité par P. DELAHAY et C.W. TOBIAS, Interscience Publishers,
1967, 5, p. 87 et suivantes.
77. I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE : "Polarography", Interscience Publishers, 1952,
1, p. 47 et suivantes
78. R.A. ROBINSON, R.H. STOKES : "Electrolyte Solutions", London Butterworths,
1959, p 463, 464 et 468
79. J. GILBERT, R. GOUTILLE : C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 2756
80. R.H. MULLER : "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering"
édité par P. DELAHAY et C.W. TOBIAS, Interscience Publishers,
1973, 9, p. 285. 286 et 348
81. J.A. CAMPBELL : Ind. and Engin. Chem., 1944, 36, 1158
82. Tables Critiques Internationales : Tome 3, p. 427 et 429.
83. P. DELAHAY "Double layer and electrode kinetics". Interscience Publishers, 1965.
84. H. EYRING, D. HENDERSON, W. JOST "Physical Chemistry-an advanced treatise"
volume IX A : Electrochemistry, Academic Press, 1970.
85. K.J. VETTER "Electrochemical Kinetics-Theoretical and experimental aspects",
Academic Press, 1967.
86. J.P. BRENET, K. TRAORE "Transfer Coefficients in electrochemical Kinetics"
Academic Press, 1971.
87. P. DELAHAY, C.W. TOBIAS. Série "Advances in Electrochemistry and Electro-
chemical Engineering", Interscience Publishers.
88. J.O'M. BOCKRIS, B.E. CONWAY. Série : "Modern Aspects of Electrochemistry",
Butterworths.
89. A.J. BARD. Série : "Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker Inc, New York.
90. P. JOLIBOIS : C.R. Acad. Sci., 1947, 224, 165
C.R. Acad. Sci., 1949, 229, 167

91. J. VACIK : "Classification of electromigration methods", J. Chromatogr. Libr. Vol. 18, chap. 2, p. 23-37.
92. "Electrophoresis, Part A : Techniques" : Z. DEYL (Editor), J. Chromatogr. Libr. Vol. 18, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New-York, 1979.
93. F. EVERAERTS, J. BECKERS, TH. VERHEGGEN : "Isotachophoresis, Theory, Instrumentation and Applications", J. Chromatogr. Libr., Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New-York, 1976.
94. T.P.E.M. VERHEGGEN, F.E.P. MIKKERS, F.M. EVERAERTS : J. Chromatogr., 1977, 132, 205.
95. F.M. EVERAERTS, M. GEURTS, F.E.P. MIKKERS, T.P.E.M. VERHEGGEN : J. Chromatogr., 1976, 119, 129.
96. M. SVOBODA, J. VACIK : J. Chromatogr. 1976, 119, 539.
97. F.M. EVERAERTS, F.E.P. MIKKERS, T.P.E.M. VERHEGGEN : "Analytical isotachophoresis", Proceedings of the 2nd International Symposium on Isotachophoresis, Eindhoven, September 9 - 11, 1980 - Analytical Chemistry Symposia Series - vol. 6 - Elsevier, Amsterdam, Oxford, New-York, 1981.
98. Z. RYSLAVY, J. VACIK, J. ZUSKA : J. Chromatogr., 1975, 114, 315.
99. S. KOBAYASHI, Y. SHIOGAI, J. AKIYAMA in [97] p. 47.
100. J. VACIK, F.M. EVERAERTS : "Analytical isotachophoresis", J. Chromatogr. Libr. Vol. 18, chap. 10, p. 193-227.
101. J. VACIK, V. FIDLER in [97] p. 19.
102. F.E.P. MIKKERS : Thèse, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (Pays-Bas) 1980.
103. J. VACIK : "Evaluation of the results of electrophoretic separations", J. Chromatogr. Libr. Vol. 18, chap. 3, p. 39-43.
104. F.M. EVERAERTS, J.L. BECKERS : "Moving Boundary electrophoresis in narrow - bore tubes", J. Chromatogr. Libr. Vol. 18, chap. 8, p. 155-165.
105. "Mathematical model for isotachophoresis" in [93], chap. 4, p. 41-82.
106. "Instrumentation" in [93], chap. 7, p. 203-245.
107. "Detection systems" in [93], chap. 6, p. 117-202.
108. F. MIKKERS, F. EVERAERTS in [97], p. 1.
109. "Counter flow of electrolyte" in [93], chap. 17, p. 375-384.
110. D. LUCANSKY, V. BATORA, J. POLONSKY, J. GARAJ in [97], p. 147.
111. F. MIKKERS, W. van GILS, W. ROOS in [97], p. 91.
112. H. WAGNER, V. MANG in [97], p. 41.
113. J. VACIK "Theory of electromigration processes", J. Chromatogr. Libr. Vol. 18, chap. 1, p. 1-21.
114. "Concept of mobility" in [93], chap. 3, p. 27-40.
115. "Separations in non-aqueous systems", in [93], chap. 16, p. 361-373.
116. P. SETA, C. GAVACH, Bulletin de la Société Chimique de France 1972, n° 11, 4111.
117. C. GAVACH, N. DAVION, Electrochimica Acta, 1973, 17, 649.
118. P. SETA, B. d'EPENOUX, C. GAVACH, J. Electroanal. Chem., 1979, 95, 191.
119. B. d'EPENOUX, P. SETA, G. AMBLARD, C. GAVACH, J. Electroanal. Chem., 1979, 99, 77.
120. J. KORYTA, Electrochimica Acta, 1979, 24, 293.

